

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-176711

(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl.

H01F 1/06
 B22F 1/02
 B22F 3/00
 B22F 3/24
 H01F 1/08
 H01F 41/02

(21)Application number : 11-358132

(71)Applicant : ISHIZUKA GLASS CO LTD
 DAIDO ELECTRONICS CO LTD

(22)Date of filing : 16.12.1999

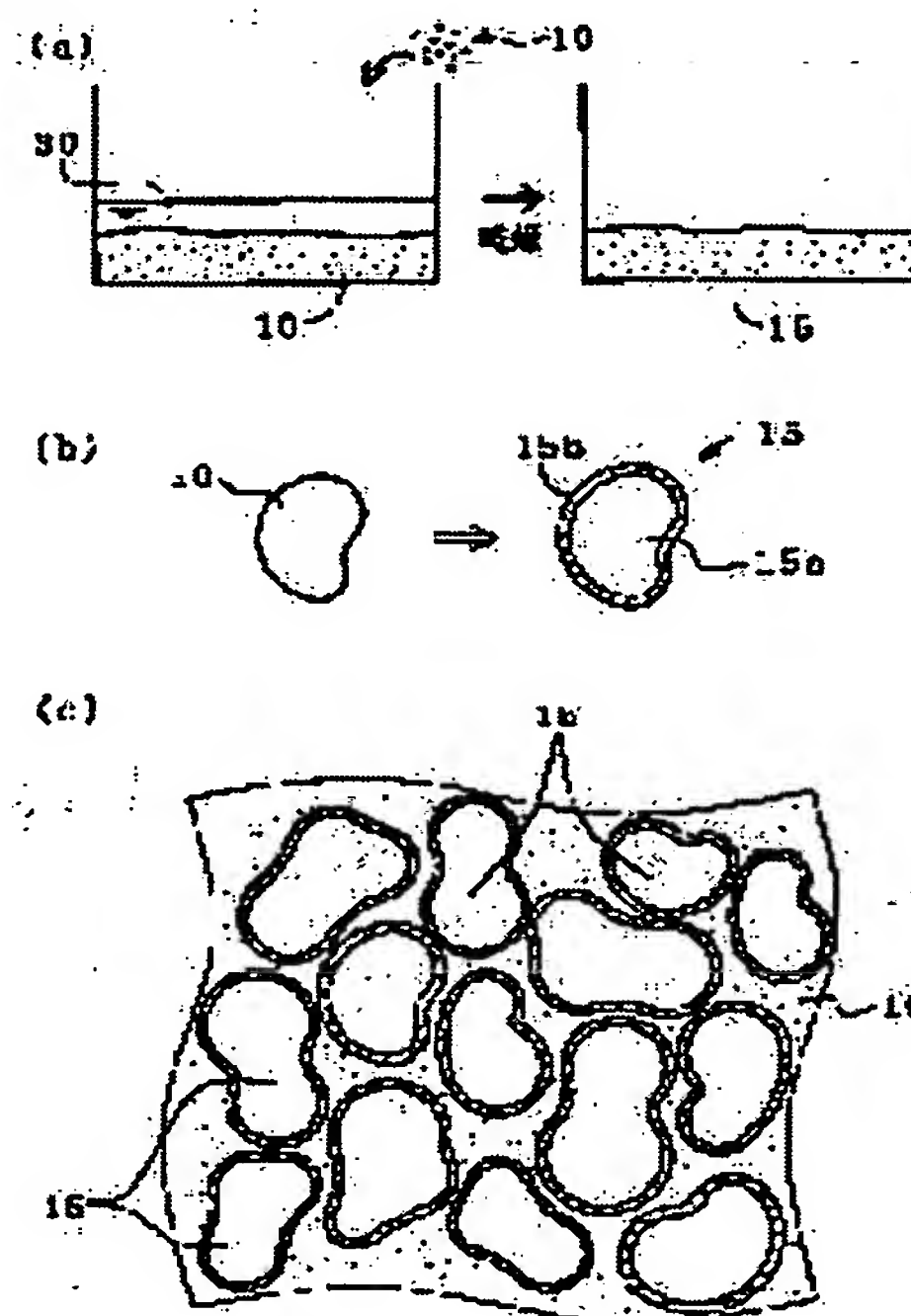
(72)Inventor : UCHIGAKI TOMOYOSHI
 ITO HISAKUNI

(54) METHOD OF MANUFACTURING FOR BONDED MAGNET, METHOD OF MANUFACTURING FOR BONDED MAGNET POWDER, BONDED MAGNET AND BONDED MAGNET POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a bonded magnet where characteristic like anticorrosion is improved and imperfect characteristic due to oxidizing deterioration or the like in a material powder is hardly generated, and a manufacturing method of the bonded magnet.

SOLUTION: Treatment agent for magnetic material, which is composed of a metal alkoxide containing solution, is spread on a bonded magnet powder particle 10, and a coating film 15b is formed. The coating film 15b becomes a kind of organic inorganic hybrid coating film, where organic component originating in alkoxide is made complex with a metal oxide, and can impart satisfactory anticorrosion to the bonded magnet powder particle 10, even if the film is thin. By forming the coating film 15b on the bonded magnet powder particle 10, chemical stability of the powder is markedly improved, so that deterioration of magnetic characteristics, based on the oxidizing deterioration of the powder is hardly generated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] On the front face of the powder particle for bond magnets, the alkoxide of a metal system element By carrying out the coat of the processing agent which consists of a metal alkoxide content solution which made the organic solvent distribute a component including (including Si and B in the concept of : called a metal alkoxide, however a metal system element hereafter), form a coating coat and bond magnet powder with a coating coat is made. The manufacture approach of the bond magnet characterized by obtaining a bond magnet by carrying out resin bond of the bond magnet powder.
- [Claim 2] Said bond magnet powder is the manufacture approach of a bond magnet according to claim 1 that the element with the highest content of a magnetic phase is Fe, and rare earth is contained and it is either Nd, Pr and Sm that have the highest weight content among the rare earth elements to contain.
- [Claim 3] Said coating coat is the manufacture approach of the bond magnet according to claim 1 or 2 which is what raises the corrosion resistance of said bond magnet powder particle at least.
- [Claim 4] The manufacture approach of the bond magnet according to claim 1 to 3 which forms a wrap secondary coating coat in the front face of said bond magnet for the front face concerned by carrying out the coat of the processing agent which consists of a metal alkoxide content solution which made the organic solvent distribute the component containing the alkoxide (henceforth a metal alkoxide) of a metal system element further.
- [Claim 5] The manufacture approach of a bond magnet according to claim 1 to 4 of facing forming said coating coat and/or said secondary coating coat, and performing heating and desiccation after applying said processing agent.
- [Claim 6] Said metal system element contained in said metal alkoxide is the manufacture approach of the bond magnet according to claim 1 to 5 which is what uses as a principal component one sort chosen from Si, B, aluminum, Mg, Ti, and Zr, or two sorts or more.
- [Claim 7] The manufacture approach of the bond magnet according to claim 1 to 6 which forms said coating coat and/or said secondary coating coat with the sol gel process using said processing liquid.
- [Claim 8] The manufacture approach of a bond magnet according to claim 7 that the metal alkoxide by which a fluorine component is contained at least in the metal alkoxide content solution which constitutes this processing liquid as processing liquid for forming said secondary coating coat is used.
- [Claim 9] The manufacture approach of a bond magnet according to claim 7 or 8 that that by which the charge of a repellent containing a fluorine was included at least in the metal alkoxide content solution for forming said secondary coating coat is used.
- [Claim 10] The manufacture approach of the bond magnet according to claim 7 to 9 which one sort or two sorts or more of resinous principles chosen from PVA, styrene resin, silicone resin, an epoxy resin, urethane resin, and acrylic resin as the metal alkoxide content solution for forming said secondary coating coat contain.
- [Claim 11] The manufacture approach of the bond magnet according to claim 9 or 10 which said charge of a repellent and/or resinous principle contain in the condition of dissolving or colloid suspending, in said organic solvent.
- [Claim 12] The manufacture approach of the bond magnet according to claim 9 to 11 which said charge of a repellent and/or resinous principle contain in the shape of impalpable powder.
- [Claim 13] The bond magnet characterized by coming to carry out resin bond of the bond magnet powder with which the coating coat containing a metallic element component (however, Si and B are included in the concept of a metallic element), oxygen, and carbon was formed in the front face of a powder particle.
- [Claim 14] Said bond magnet powder is a bond magnet according to claim 13 the element with the highest content of a magnetic phase is Fe, and contains rare earth, and it is [whose] either Nd, Pr and Sm that have the highest weight content among the rare earth elements.
- [Claim 15] The bond magnet according to claim 13 or 14 covered with the secondary coating coat with which the front face of a bond magnet contained a metal system element component, and oxygen and carbon.
- [Claim 16] The metal system element component in said coating coat and/or said secondary coating coat is a bond magnet according to claim 13 to 15 which is what uses as a principal component one sort chosen from Si, B, aluminum, Mg, Ti, and Zr, or two sorts or more.
- [Claim 17] Said coating coat and/or said secondary coating coat are a bond magnet according to claim 13 to 16 which is a corrosion prevention coat to said magnetic member.
- [Claim 18] The bond magnet according to claim 15 to 17 with which one sort or two sorts or more of resinous principles chosen from the charge of a repellent containing a fluorine and/or PVA, styrene resin, silicone resin, an epoxy resin, urethane resin, and acrylic resin into said secondary coating coat exist with the distributed gestalt.
- [Claim 19] The manufacture approach of the bond magnet powder characterized by forming a coating coat in the front face of the powder particle for bond magnets by carrying out the coat of the processing agent which consists of a metal alkoxide content solution which made the organic solvent distribute the component containing the alkoxide (henceforth a metal alkoxide) of a metal system element, and obtaining bond magnet powder with a coating coat.
- [Claim 20] Bond magnet powder characterized by forming the coating coat containing a metal system element component, oxygen, and carbon in the front face of the powder particle for bond magnets.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a bond magnet, the manufacture approach of bond magnet powder, a bond magnet, and bond magnet powder.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, high performance rare earth permanent magnet ingredients (hereafter, it is called Fe system rare earth magnet ingredient, and the permanent magnet member constituted by it is called Fe system rare earth magnet) which use Fe as a principal component, such as a Nd-Fe-B system magnet ingredient or a Sm-Fe-N system magnet ingredient, are developed, and since especially a Nd-Fe-B system magnet ingredient has outstanding magnetic properties, it is widely used for the motor for various electrical machinery and apparatus or automobiles, or the voice coil motor for computers. A Nd-Fe-B system magnet ingredient is divided roughly into three kinds, a sintered magnet, a hot-working magnet, and a bond magnet (resin bond magnet), by the process. Among these, a bond magnet grinds the quenching thin band which carries out the alloy content of the specified quantity by combination / dissolution back, it makes carry out the rapid solidification of the molten metal by the single rolling method etc., and is obtained, makes raw material magnet powder, fabricates the powder with resin binders, such as an epoxy resin or Nylon, and uses it as the magnet of a desired configuration. The above-mentioned magnet powder has the fine crystal grain organization where the Nd₂Fe₁₄B mold tetragonal intermetallic-compound phase (henceforth a 2-14-plane 1) which are main hard magnetism phases became below the diameter of a single domain particle, and shows high coercive force in the state of powder. Unlike a sintered magnet and a cold workable magnet, by needlessness, dimensional accuracy is high and such a bond magnet almost excels [processing / after shaping] in a configuration degree of freedom, and moreover, since productivity is high, it is especially used for the ring magnet for small motors etc. in large quantities. On the other hand, since it is easy to decompose the Sm-Fe-N system compound phase which bears the magnetic leading role at an elevated temperature, a Sm-Fe-N system magnet ingredient is in the situation of groping for the application as a bond magnet chiefly.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, when the above Fe system rare earth magnet ingredients are using Fe as the principal component, since comparatively many activity rare earth elements are included chemically, under the environment which humidity and temperature specifically tend to go up depending on an operating environment, corrosion may pose a problem. In order to secure the magnetic properties generally stabilized by Fe system rare earth magnet ingredient, presentation adjustment is carried out in many cases so that a rare earth component more superfluous than the stoichiometry of the intermetallic compound (for example, it is the aforementioned 2-14-plane 1) which forms a magnetic phase may be contained, and the superfluous rare earth component serves as a rare earth rich phase, and serves as a form which forms polyphase structure with a magnetic phase. In such a case, the local battery reaction between unusual appearances is also related, and it can be said that corrosion is in the situation which is easier to advance. If such corrosion advances, it not only leads to the performance degradation of the electronic equipment itself, such as a motor which uses this Fe system rare earth magnet as an excitation medium, but it may have a bad influence on a circumference circuit etc. by scattering of a corrosion reaction object.

[0004] Moreover, if the situation which the above corrosion tends to generate does not change a situation in a raw material powder phase, either, for example, powder is exposed to long duration atmospheric air (especially thing of high humidity), it will be hard coming to avoid the magnetic-properties fall of coercive force, a maximum energy product, etc. by powdered oxidation degradation etc. Moreover, rare earth magnet powder may not necessarily have good compatibility with the resinous principle used as a binder, and defects, such as a bias of a magnet particle and a cellular residual, might produce it.

[0005] The technical problem of this invention is to offer the manufacture approach of the bond magnet which cannot produce the poor property by the oxidation degradation in a raw material powder phase etc. easily, the manufacture approach of bond magnet powder, a bond magnet, and bond magnet powder while aiming at an engine-performance improvement of corrosion resistance etc.

[0006]

[Means for Solving the Problem and its Function and Effect] In order to solve the above-mentioned technical problem, the manufacture approach of the bond magnet of this invention To the front face of the powder particle for bond magnets, it is the alkoxide (on :, however this specification which are called a metal alkoxide, hereafter) of a metal system element. By carrying out the coat of the processing agent which consists of a metal alkoxide content solution which made the organic solvent distribute the included component, form a coating coat and bond magnet powder with a coating coat is made. the concept of a metal system element -- Si and B -- including -- It is characterized by obtaining a bond magnet by carrying out resin bond of the bond magnet powder.

[0007] As a powder particle for bond magnets, the element with the highest content of a magnetic phase is Fe, and the thing (henceforth Fe system rare earth bond magnet powder) containing rare earth can be illustrated, and what has the highest weight content can mention in more detail what is either Nd, Pr and Sm among the rare earth elements to contain. Specifically, the Nd-Fe-B system magnet powder (the rare earth component may be permuted by the rare earth elements of others [part], such as Dy and Pr, although Nd is a subject) of isotropy or an anisotropy, or Sm-Fe-N system magnet powder can be illustrated.

[0008] If the coat of the processing agent which consists of a metal alkoxide content solution is carried out to the powder particle for bond magnets, the coating coat of the constituent (organic inorganic hybrid) which the organic component originating in a metallic oxide or an alkoxide compound-ized to this will be formed in the front face of a bond magnet powder particle uniformly and simple. And these metallic oxides or a constituent can give a characteristic function to a bond magnet.

[0009] For example, although Fe system rare earth bond magnet powder tends to receive corrosion since it moreover contains rare earth by using Fe as a principal component, the chemical stability of the metallic oxide contained on a coating coat can give very good

corrosion resistance and rust-proofing nature to bond magnet powder also with a thin film. Therefore, the bond magnet which carried out resin bond of this should also be excellent in corrosion resistance or rust-proofing nature. Moreover, the volume fraction of the magnetic phase in the bond magnet obtained cannot decrease easily from the ability of thickness of the coating coat to form to be made small, either, and there is also little effect on the magnet engine performance. Furthermore, if the above coating coats are formed in the powder particle for bond magnets, since powdered chemical stability will be markedly alike and will improve, the magnetic-properties fall of coercive force, a maximum energy product, etc. based on powdered oxidation degradation stops being able to happen easily. Moreover, since the organic component originating in an alkoxide remains in a coating coat, concordance nature (compatibility) with the resin part contained in a bond magnet improves, it is hard coming to generate defects, such as a bias of the magnet powder child in the inside of resin, and a cellular residual, and quality improves. Moreover, it is also possible to attain content reduction of joint resin, as a result much more high performance-ization of a bond magnet.

[0010] Moreover, it is characterized by the bond magnet of this invention coming to carry out resin bond of the bond magnet powder with which the coating coat containing a metallic element component (however, Si and B are included in the concept of a metallic element), oxygen, and carbon was formed in the front face of the powder particle for bond magnets. The above-mentioned coating coat can be formed with the processing liquid which used the metal alkoxide of this invention, and it is surmised that it has organic inorganic hybrid construction as above-mentioned. In addition, the manufacture approach of bond magnet powder as indicated to the claim, and the concept of invention of bond magnet powder are extracted from the manufacture approach of the above-mentioned bond magnet, and the concept of invention of a bond magnet.

[0011] As mentioned above, even if it does not perform coating at all in the bond magnet finally obtained by forming a coating coat in the front face of the powder particle for bond magnets, sufficient corrosion resistance can be secured. namely, Fe system rare earth magnet -- if it was, it had become common sense to use it conventionally, performing various corrosion prevention coating processings, such as electropainting, dip coating (DIP paint), spray painting, and nickel plating, but when these become unnecessary, the manufacturing costs and time amount of a bond magnet are reduced sharply, and a magnet can be offered cheaply. In addition, the metal alkoxide content solution used for coating coat formation can adjust descriptions, such as the viscosity of liquid, and a fluidity, freely, without changing a lot the content ratio of the coat formation component contained by controlling advance of chemical reactions (for example, hydrolysis and the condensation polymerization reaction of an alkoxide), such as a sol gel reaction mentioned later. Therefore, the coating weight of liquid [as opposed to the powder particle for bond magnets by adjustment of the shape of the acidity or alkalinity], as a result thickness adjustment are also easy.

[0012] when on the other hand more severe corrosion resistance ability is required, a wrap secondary coating coat is formed in the front face of a bond magnet for the front face concerned by carrying out the coat of the processing agent which consists of a metal alkoxide content solution which made the organic solvent distribute the component containing the alkoxide (for Si and B to be hereafter included in the concept of : called a metal alkoxide, however a metal system element) of a metal system element further -- it can **. The bond magnet covered by this with the secondary coating coat with which the front face of a bond magnet contained a metallic element component, and oxygen and carbon is obtained.

[0013] According to the above-mentioned configuration, the corrosion resistance of a bond magnet can be raised further. Moreover, the secondary coating coat formed has the following advantages which are not in the conventional paint coat etc. First, since it differs and is not fundamentally accompanied by electrochemistry processing, electropainting, nickel plating, etc. become less indispensable [conditioning or grasping by easy fixture like electropainting], and since it does not energize even when using a fixture temporarily, a simple thing is employable. Consequently, the factor which a deficit etc. makes a coating coat produce can decrease sharply, and processing is not only simple, but it can form the coating coat of high quality very efficiently. Moreover, descriptions, such as the viscosity of liquid and a fluidity, can be freely adjusted as above-mentioned, and, as for a metal alkoxide content solution, membranelle thickness can also form the small coating coat of dispersion easily from things. It follows, for example, the dimension of a magnetic gap can be small, or also when the demand to gap dimensional accuracy etc. is severe, it can respond enough (in addition, when not forming a secondary coating coat, it cannot be overemphasized that such a problem stops arising essentially).

[0014] Furthermore, formation of the above-mentioned secondary coating coat can also give shock resistance and abrasion resistance to a bond magnet. Thereby, the handling nature at the time of building the bond magnet after coat formation into electronic equipment, such as a motor, can be raised. Moreover, the water repellence originating in the compound-ized organic component can also give protection against dust/antifouling property to the effectiveness which prevents thru/or controls contact for the moisture in a bond magnet front face, and a bond magnet. Although it becomes possible to control formation of the nucleus which advances corrosion reaction of a bond magnet according to the antifouling operation, this brings about the indirect improvement in corrosion resistance to a bond magnet. Moreover, a malfunction etc. can be made hard to also attain the effectiveness of preventing the contamination drag-in at the time of including the member which consists of this bond magnet by mitigating adhesion of dust etc. in electronic equipment etc., for example, to produce in the precision mechanical equipments for computers etc. In addition, the above-mentioned effectiveness is [0015] which may be brought about also with the coating coat formed in the bond magnet powder particle. The organic inorganic hybrid construction considered to constitute the above-mentioned coating coat or the secondary coating coat can consider presenting the structure in which the organic molecules which constitute an organic component at least, and the inorganic atomic group like a metallic oxide produced by hydrolysis of an alkoxide became intricate, although it is difficult to identify correctly on atomic level since it is an amorphous substance-like. In this case, even if it exists [whether a metallic element component exists in a metal simple substance, and], it is a minute amount, and most will exist in the state of the cation which participated in formation of oxide etc. (condition with a forward valence). Moreover, it is thought that oxygen exists in the state of the condition which oxidized the metal, i.e., an anion. When a coat is analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), on these specifications, I think that the element with which a chemical shift is observed at the side which shows a forward valence exists in the state of a cation, and think on them that the element with which a chemical shift is observed at the side which shows a negative valence conversely exists in the state of an anion. Furthermore, "the shape of amorphous" means that it is in the condition that the diffraction peak which the halo pattern was observed and reflected the specific crystal structure is not observed, when it analyzes in an X-ray diffractometer. However, when inorganic [of a crystalline substance] or an organic material particle is mixed intentionally or unescapable into the coating coat (or secondary coating coat), the diffraction peak from the particle is removed. That is, the substrate which serves as a subject of a coat should just be an amorphous substance-like.

[0016] Moreover, it is thought that a carbon component also presents the residual gestalt like an organic molecule, and even if it exists [whether what exists in the state of simple substances, such as amorphous carbon, and graphite or a diamond, exists, and], it is a minute amount, and most is considered to exist in the form (organic carbon) in which a certain organic association was formed. although a carbon atom's in this case existence gestalt is variously boiled according to that joint gestalt and changes, it contains organic integrated states, such as CH₃- which originates, for example in the chain formation part of an alkoxide, or -CH₂-, not a little. It can check, when whether such an integrated state is included measures a carbonaceous chemical shift in above XPS.

[0017] Therefore, when analysis by XPS, an X-ray diffractometer, etc. is possible for a coating coat or a secondary coating coat, it may be able to specify the following requirements as a configuration reflecting the description of organic inorganic hybrid construction. That is, this coat is formed in the shape of [containing the metallic element component (however, Si and B are included in the concept of a metallic element) of a cation condition, and the oxygen and organic carbon of an anion condition] an amorphous substance.

[0018] Next, in the manufacture approach of the bond magnet of this invention, the processing liquid for forming said coating coat or a secondary coating coat can be used as the sol-like constituent liquid obtained by hydrolysis of a metal system alkoxide. That is, a coating coat is formed with the so-called sol gel process. According to this, the coating coat of uniform thickness can be formed very simple, and it is possible to form uniform coating of thickness irrespective of the particle size of a bond magnet particle. In this case, a coating coat turns into a gel constituent coat based on that sol-like constituent. The oxide of a metallic element and/or Si will contain in the sol-like constituent which was made to hydrolyze such an alkoxide and was prepared, and the organic substance (carbon component) which originates in an alkoxide further will remain in it. Therefore, oxide and the organic substance contain also in the gel constituent based on that sol-like constituent, and this oxide gives high corrosion resistance to bond magnet powder or a bond magnet.

[0019] A metal alkoxide is expressed with general formula: $M-(OR)_x$, M expresses a metal system component and $-(OR)_x$ express the alkoxide component. It is desirable to use the metal with which the oxide formed in the front face of a bond magnet powder particle or a bond magnet becomes stability as the metal system component. As such a metal system element, what is chosen from one sort of transition metals besides Si, B, aluminum, and Mg or two sorts or more is employable, for example. If the metal alkoxide containing such a metal system component is used, the corrosion resistance, the rust-proofing nature or shock resistance, and abrasion resistance of a bond magnet will improve much more notably. Among these, in the viewpoint which raises corrosion resistance and rust-proofing nature, a more desirable component is a kind chosen from Si, B, aluminum, Mg, Ti, and Zr, or two sorts or more. Especially, Si is most excellent as an alkoxide component, if the stability of the oxide to generate, the stability of a sol-like constituent, etc. are taken into consideration. In addition, as an alkoxide using Si, a tetra-ethoxy silane ($Si_4(OC_2H_5)_4$) etc. can be used, for example.

[0020] On the other hand, as an alkoxide component of a metal alkoxide, the organic alkoxide component expressed with general formula: $-(OC_nH_m)_l$ can be used, for example. In this case, it is good to permute by the hydrogen (H) component combined with carbon, especially concerning formation of a secondary coating coat, and for the halogen component, especially the fluorine component to contain. In addition, it is also possible to use what the direct fluorine component has combined with the metal. Thus, if the fluorine component contains in the metal alkoxide, a fluorine will be contained in the constituent compound-ized to the metallic oxide which constitutes a secondary coating coat, and the water repellence given to a bond magnet will improve remarkably. In addition, as an organic alkoxide component expressed with the above-mentioned general formula, what consists of hydrocarbon groups of the saturation of $n=0-8$, $m=1-20$, and $l=1-6$ and partial saturation can be adopted, for example, and any are sufficient as configurations, such as the shape of a chain, and annular. Moreover, it is also possible for it not to be limited to especially the above-mentioned general formula, either, and to use a hydroxyl group, and in a metal alkoxide, functional groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a vinyl group, an acrylic radical, a phenyl group, an isocyanate radical, and an methacrylic radical, may exist or two or more live together independently, and it is still better also as an alkoxide of polyhydric alcohol. Namely, as for the atom and atomic group which are combined with the chain of an alkoxide, not only hydrogen but a halogen, the above various functional groups, etc. may be contained.

[0021] In order to consider as the dispersion liquid containing at least one or more kinds of above metal alkoxides, it is possible to use an alcoholic system, an ether system, an ester system, a phenol system, etc. as an organic solvent, and it is good also as these mixed solvents. Since alcohol is a low-boiling point comparatively especially, the desiccation process is equipped with the advantage which can be performed in a short time. As such alcohol, a methanol, ethanol, propanol, a butanol, etc. can be used, for example.

[0022] In addition, when making sol-like constituent liquid, it is desirable to **** the loadings of an alkoxide for the loadings of a solvent to about 2 - 40% of the weight 25 to 98% of the weight. Since an alkoxide may become that distribute and/or it is hard to dissolve in homogeneity when the loadings of a solvent are less than 25 % of the weight, the hydrolysis reaction of an alkoxide may stop being able to happen easily and a gel constituent may become unstable. Moreover, when the loadings of a solvent exceed 98 % of the weight, the case where the desiccation process which evaporates a solvent takes long duration is **. On the other hand, when the loadings of an alkoxide are less than 2 % of the weight, the corrosion resistance grant effectiveness may fall and the concordance nature to the resinous principle in the bond magnet by the organic component of an alkoxide may also fall. Moreover, if the loadings of an alkoxide exceed 40 % of the weight, the dispersibility to the solvent of an alkoxide and/or solubility may fall, and a gel constituent may become unstable.

[0023] Furthermore, it is also possible to include the charge of a repellent containing a fluorine in the metal alkoxide content solution for forming a secondary coating coat at least (naturally this charge of a repellent is incorporated in a secondary coating coat). Thus, the surface energy of a bond magnet is reduced remarkably and the secondary coating coat formed of the processing agent in which the charge of a repellent containing a fluorine was included can give high water repellence. Therefore, it becomes possible to reduce adhesion of the moisture by the dew condensation which can give protection against dust and antifouling property to a bond magnet, and can serve as a nucleus of corrosion reaction, and dirt as much as possible, and the corrosion resistance of a bond magnet improves further. In addition, as a charge of a repellent containing a fluorine, organic fluorine compounds, such as polytetrafluoroethylene and a fluoride pitch (fluorination graphite), can be used, for example.

[0024] As mentioned above, as a purpose of grants, such as water repellence, although the charge of a repellent containing a fluorine was added in the metal alkoxide content solution Or two or more sorts can also add. other than this -- being also alike -- various thermoplastics or thermosetting resin (rubber or an elastomer is included above) -- one sort -- For example, the resinous principle chosen from one sort of PVA, styrene resin, silicone resin, an epoxy resin, urethane resin, and acrylic resin or two sorts or more can be added (these are also incorporated in a secondary coating coat). It is possible to give high water repellence to a bond magnet like the above-mentioned charge of a repellent also in this case. In addition, although the charge of these repellents and/or a resinous principle can be contained in a metal alkoxide content solution in the solution condition melted to the solvent, or a colloidal state, it is simple to contain an impalpable powder-like thing by the colloidal state especially. In that case, impalpable powder particle size is [submicron / below /, for example when being referred to as about 0.01-0.8 micrometers raises the charge of a repellent within the dispersibility of the impalpable powder to a metal alkoxide content solution, and the coat after processing, and/or the dispersibility of a resinous principle,] convenient.

[0025] Next, the thickness of the coating coat formed in a bond magnet particle is desirably good to be referred to [20 micrometers or less] as 10 micrometers or less. If the thickness of a coating coat exceeds 20 micrometers, the relative content of a magnetic phase may decrease and the case of magnetic properties, for example, a **** magnet, may cause the fall of a residual magnetic flux density (Br) and a maximum energy product ((BH) max). In addition, the above-mentioned thickness can be taken as thickness with a submicron size of less than 1 micrometer depending on 5 micrometers or less and the purpose still more preferably. If the

aforementioned sol gel process is adopted in order to form such a thin film, it is possible to form the coat of homogeneity and thin thickness simple.

[0026] On the other hand, the thickness of a secondary coating coat is preferably good to be referred to [50 micrometers or less] as 20 micrometers or less. If thickness exceeds 50 micrometers, when the case of magnetic properties, for example, a **** magnet, causes the fall of a residual magnetic flux density (Br) and a maximum energy product ((BH) max) or the constraint on a dimension – the relative content of a magnetic phase decreases and the magnitude of a magnetic gap is restricted – exists, there is a case where it becomes impossible to be unable to respond to this. Moreover, also when it becomes impossible to secure the shock resistance of the coating coat itself etc., it is. In addition, the above-mentioned thickness is good to be more preferably referred to as 10 micrometers or less, and it can also set it to 5 micrometers or less depending on the purpose.

[0027] Moreover, the viscosity of the metal alkoxide content solution which constitutes processing liquid is good to be referred to as 103cps or less. Since it may become difficult to form the uniform coating film if it exceeds 103cps, and also thickness becomes thick too much, it may become difficult to form the coating film of thickness 50 micrometers or less, for example. Therefore, it is good to choose a solvent suitably, for example, to use ethanol, propanol, a butanol, etc. In this case, it is good to use the thing which, if possible, does not make the constituent of the magnetic phase of a bond magnet complex-ize as a solvent. Moreover, it is good to make the loadings to the solvent of a metal alkoxide into 0.01 - 1.0 mol/l extent, and it good to set up suitably the temperature of the sol liquid in the case of being immersed in about room temperature -30 degree C.

[0028] Although it is also possible to use which catalyst of an acid or an alkali system, as for the hydrolysis catalyst in the above-mentioned sol gel process, it is desirable to use especially an alkali system catalyst. Moreover, especially when using an acid system catalyst, what does not contain a chlorine component as much as possible is desirable, and can use an aqueous ammonia solution etc. as an alkali system catalyst. When what contains a chlorine component as an acid system catalyst is used (for example, when the magnetic phase contained to a bond magnet makes Fe a subject), this chlorine component contained in a coating coat promotes the oxidation reaction rapidly. Therefore, in this case, if possible in the coating film formed in a bond magnet, a chlorine component does not exist, for example, it is good for it to make it at least less than [0.1wt%] and the desirable infinite content near zero. In addition, it is desirable that 50% or more of the metal alkoxide is hydrolyzed, when raising properties, such as the above corrosion resistance.

[0029] Moreover, alcoholic amines, such as triethanolamine and diethanolamine, etc. can be used as a stabilizer. It is good low temperature and to specifically make most preferably 40-400 degrees C whenever [in the desiccation process after applying a processing agent on the other hand / stoving temperature / 40-300 degrees C] into about 100-250 degrees C. In this case, it becomes possible for the organic component originating in an alkoxide to become easy to remain in the coating film, and to give water repellence much more effectively to a magnetic material.

[0030]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the example which takes the case of a Nd-Fe-B system bond magnet for an example, and shows it to an attached drawing explains the gestalt of operation of this invention.

(Example 1) The magnet powder for bond magnets is first obtained by grinding the following quenching thin bands. This quenching thin band quenches the molten metal containing the alloy content of the specified quantity, is obtained, and that diameter of average crystal grain is 1 micrometer or less, and it can express a proximate composition type with $RxFe_{100-x-y}By$. Here, R uses Nd as a principal component (atomic content is 50% or more in [all] rare earth at least), and the part is a replaceable rare earth component in either [at least] Dy or Pr, and it is $9 \leq x \leq 15$ and $4 \leq y \leq 10$. In addition, it is also possible to be a $RxFe_{100-x-y-v}ByMv$ form and to permute a part by the part of Fe according to the purpose, by another metallic element (for example, Co etc.: for a class to be sufficient as more than one) M. In the range which does not cause the sharp fall of magnetic properties, the amount v of permutations is suitably set up in the about $0.1 \leq v < 50$ range.

[0031] By quenching from a molten metal, since the organization where the large $R_2Fe_{14}B$ mold tetragonal intermetallic-compound phase (henceforth a 2-14-plane 1) became a fine crystal grain with a mean particle diameter of 1 micrometer or less is produced and high coercive force and a high residual magnetic flux density are shown in the condition immediately after quenching, each of saturation magnetic flux density and crystal magnetic anisotropies can use the above-mentioned quenching thin band as powder for bond magnets of high performance as it is, if this is ground to the powder of predetermined particle diameter. In addition, if the above-mentioned mean particle diameter exceeds 1 micrometer, since the coercive force of a thin band thru/or the square shape nature of a demagnetization curve will be spoiled and sufficient magnet engine performance will no longer be obtained, the mean particle diameter is made into the thing of the above-mentioned range, and is desirably set to 0.1 micrometers or less still more desirably 0.5 micrometers or less.

[0032] Moreover, as the above mentioned permutation element M of Fe, Co can permute in $v < 30$. It is above-mentioned presentation within the limits, and by making Co contain, while the Curie temperature of a 2-14-plane 1 rises, the temperature coefficient of a residual magnetic flux density is improved, and also in a hot operating environment like the motor for automobiles, the quenching thin band for bond magnets with which stability and outstanding magnetic properties are secured can be obtained. Moreover, the chemical stability of a quenching thin band improves by addition of Co, and it is controlled that the bond magnet which used the thin band also under the environment of heat and high humidity is corroded, or magnetic properties fall. However, since the saturation magnetic flux density of a 2-14-plane 1 will fall and it will lead to the fall of a maximum energy product if the content exceeds 30 atom %, it is not desirable. In addition, the content of Co is desirably good 2.5 to 20 atom %, and to set up within the limits of 5 - 10 atom % still more desirably.

[0033] Next, although it is components other than the above, the rare earth component R is a main constituent of the 2-14-plane 1 which bears the magnetic properties which were excellent in the quenching thin band, Nd is made into a subject, and a total content is set as the range of 9 - 15 atom % (namely, $9 \leq x \leq 15$). If the content of the rare earth component R becomes under 9 atom %, the ratio of the alpha-Fe phase which is a soft magnetism phase will increase, and the fall of coercive force will be caused. On the other hand, if 15 atom % is exceeded, the ratio of the nonmagnetic phase which makes a rare earth component a subject will increase, and the fall of saturation magnetic flux density will be caused. Since each of these leads to the fall of a maximum energy product, the content of the rare earth component R is made into the thing of the above-mentioned range, and is desirably good ten to 13 atom %, and to set up within the limits of 11 - 12 atom % still more desirably.

[0034] Moreover, a part of rare earth component R which makes Nd a subject can be permuted by Dy or Pr. By adding Dy, the anisotropy field of a 2-14-plane 1 is raised, and the coercive force of a quenching thin band can be raised sharply. Thereby, since a fallen part of the coercive force in an elevated temperature is compensated when a magnet is used in the environment where temperature tends to rise, the hard disk drive of a computer, the motor for automobiles, etc. can obtain the magnet which is equal to use in a severe temperature environment. The addition can be suitably chosen within the limits of 0.1 - pentatomic %. However, since Dy is expensive and it causes a raw material cost rise of a magnet, it is not desirable, except that the saturation magnetic flux density of a 2-14-plane 1 will fall and the fall of a maximum energy product will be caused, if an addition exceeds pentatomic %. In addition,

although Tb is still more expensive than Dy, since it has an EQC or the improvement effectiveness in coercive force beyond it mostly with Dy, depending on the purpose, it is usable.

[0035] On the other hand, since Pr does not change the value of the saturation magnetic flux density and an anisotropy field so much when Nd in a 2-14-plane 1 is permuted, it is also possible to permute the whole quantity by Pr depending on the considerable amount of Nd component of a quenching thin band and the case, but the separation rare earth of Pr is more expensive than that of Nd, and combination in the form of the separation rare earth is not desirable in order to cause the rise of raw material cost. However, since raw material cost can be reduced if the separation extract of the Pr is carried out with Nd in the separation purification process of a rare earth raw material, and these are blended in the form of didym (for example, didym metal), since the didym which is the non-dissociating rare earth of Nd and Pr is cheaper than the separation rare earth of Nd and Pr, it is convenient. In this case, the content of Pr in the quenching thin band finally obtained will become settled with Pr content ratio in the didym used.

[0036] In addition, although it is desirable not to contribute to the rise of an energy product, or not to reduce this conversely, and not to contain as much as possible as for each rare earth elements except having described above, even if what the total amount mixes unescapable by within the limits below 1 atom % with rare earth components, such as Above Nd, Dy, and Pr, for example contains, it does not interfere.

[0037] Next, B is the indispensable constituent of a 2-14-plane 1 like the rare earth component R, and the content is set up within the limits of 4 - 10 atom % (namely, $4 \leq y \leq 10$). If the Nd₂Fe₁₇ type phase of soft magnetism will generate, the fall of coercive force will be caused, if the content of B becomes under 4 atom %, and a content exceeds 10 atom %, a nonmagnetic NdFe₄ B₄ type phase will generate and saturation magnetic flux density will fall. Since it is connected with reducing a maximum energy product in any case, let B content be the thing of the above-mentioned range. The content of B is desirably good four to 8 atom %, and to set up within the limits of 5 - 7 atom % still more desirably.

[0038] Fe bears the principal part of the big saturation magnetization as an indispensable constituent of a 2-14-plane 1.

[0039] Such a quenching thin band can be ground so that the mean particle diameter may be set to 500 micrometers or less, and it can be used as the powder for bond magnets. And it can consider as a bond magnet by forming a coating coat in the powder as below-mentioned, and combining with it with resin, such as an epoxy resin, phenol resin, and Nylon, further. Here, since distribution of the magnet [be / it / 500 micrometers or more] powder in a bond magnet and resin becomes uneven and the mean particle diameter of the above-mentioned bond magnet powder becomes the cause which produces dispersion in surface magnetic-flux distribution of a bond magnet, let mean particle diameter be the following [the above]. On the other hand, since the flow nature of magnet powder will fall, the smooth restoration to the metal mold will become difficult and the fall of productivity will be caused when manufacturing a bond magnet, for example with compression molding if mean particle diameter becomes fine too much, it is set up more than predetermined mean particle diameter. In addition, the mean particle diameter of magnet powder is desirably good to set [50-400-micrometer] up within the limits of 100-300 micrometers still more desirably.

[0040] Hereafter, the manufacture approach of the quenching thin band for bond magnets, the bond magnet powder using it, and a bond magnet is explained. First, the alloy content of the specified quantity is blended and then the alloy content is dissolved in predetermined ambient atmospheres, such as an inert gas ambient atmosphere or a vacuum ambient atmosphere. The alloy content blended may blend each component independently, or may blend it in the form of hardeners, such as a Nd-Fe alloy and ferroboration, or any are sufficient as it. Moreover, the dissolution can use the well-known dissolutions approach, such as for example, the RF induction dissolution and the arc dissolution.

[0041] Next, as shown in drawing 1 (a), the quenching thin band of the shape of thin band-like one thru/or a flake is manufactured by carrying out the rapid solidification of the molten metal. Inert gas ambient atmospheres, such as an argon, are used, and the ambient atmosphere of quenching begins the single rolling method (it is the approach shown in drawing 1 (a)) as the approach of quenching, and can apply various approaches, such as the congruence rolling method, the Sprat quenching method, a centrifugal quenching method, and the gas atomizing method. It is easy, and the cooling effectiveness of a molten metal is high, and it is [among these / especially the single rolling method has homogeneous adjustment of the cooling rate by roll peripheral speed and] suitable for it for mass-producing the quenching thin band of high performance. In this case, it is desirable to make roll peripheral speed desirable in 10-30m/second a second 5-35m /, when obtaining the quenching thin band which has detailed and uniform crystal grain and was excellent in magnetic properties.

[0042] By the well-known grinding approach of using a stamp mill, a feather mill, a disc mill, etc., the obtained quenching thin band is ground so that it may become the above-mentioned mean particle diameter, and let it be the powder for bond magnets. In addition, as shown in drawing 1 (b), after carrying out coarse grinding, two steps (or multistage story beyond it) pulverized further may grind. In addition, the particle size regulation of the powder after grinding is suitably carried out by a mesh etc., and it is desirable to carry out grain refining.

[0043] Here, the grinding front stirrup can heat-treat after grinding the quenching thin band obtained by the above-mentioned rapid solidification in a 400-1000-degree C temperature requirement. The thin band immediately after quenching may produce the amorphous section for near the contact section for example, with a quenching roll etc. into the part to which a cooling rate becomes large especially. This amorphous section is soft magnetism and may cause coercive force, the square shape nature of a demagnetization curve, the fall of an energy product, etc. Then, by performing the above-mentioned heat treatment to a quenching thin band, the above-mentioned amorphous section produced immediately after quenching can be crystallized, and the fall of an energy product etc. can be prevented. When heat treatment temperature is lower than 400 degrees C, crystallization of the above-mentioned amorphous section does not progress enough, and above-mentioned effectiveness is not acquired enough. On the other hand, if heat treatment temperature exceeds 1000 degrees C, crystal grain will grow and make it big and rough, and coercive force thru/or an energy product will fall on the contrary. Therefore, heat treatment temperature is set up within the limits of above-mentioned, and is desirably set up within the limits of 600-700 degrees C still more desirably 500-800 degrees C.

[0044] As shown in drawing 2 (a), it is immersed into the processing agent 30 which consists of a metal alkoxide content solution which already explained the obtained powder 10 in detail. After evaporating the solvent of a processing agent as it is, without pulling up powder 10 from this processing agent, or pulling up, the bond magnet powder 15 with which that front face was covered with coating coat 15b is obtained by heating at about 150-250 degrees C, and drying them, using the powder particle 10 as particle body 15a. And as shown in drawing 2 (c), a bond magnet is obtained by joining together by resin 16. Drawing 6 is the flow chart showing an example of the coating process by the sol gel process. First, distributed mixing of the specified quantity is carried out for the metal alkoxide (this example tetraethyl orthochromatic silicate (Si-(OC₂H₅)₄)) of the specified quantity (for example, 0.05 mols) into ethanol (this example 50ml) as an organic solvent. After agitating this mixed liquor (metal alkoxide content solution), a stabilizer (for example, triethanolamine) is added suitably, a hydrolysis catalyst (this example 1%NH₄OHaq4 ml) is added further gradually, and the sol-like processing agent 30 is obtained by carrying out predetermined time (for example, 1 hour) churning at a room temperature.

[0045] It is guessed that coating coat 15b formed as mentioned above is what has structure as typically shown in drawing 7 (a) (it does

not mean having restrictively the specific structure which shows a molecular formula typically in this Fig., and this molecular formula shows). That is, it is thought that it has the hybrid structure in which the inorganic atomic group 3 (in the case of this example SiO₂, TiO₂, or ZrO₂) like a metallic oxide originating in the metal system component of a metal alkoxide and the organic molecules 2 originating in an alkoxide component (carbon component: C_nH_m etc.) were intermingled. Moreover, what remains in the state of a metal alkoxide, without hydrolyzing completely may be contained. If such a coat is analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), a metal system component will be detected as a cation component of which a chemical shift is observed at the side which mainly shows a forward valence, and oxygen will be detected as an anion component of which a chemical shift is observed at the side which shows a negative valence conversely. Moreover, corresponding to the residual gestalt like an organic molecule, forming organic integrated states, such as CH₃- or -CH₂-, can check a carbon component by XPS analysis. Furthermore, if it analyzes in an X-ray diffractometer to a coat, it can check that it is in the amorphous-like condition that the diffraction peak which the halo pattern was observed and reflected the specific crystal structure is not observed.

[0046] By forming the above coating coats 15, the inorganic atomic group 3 plays the role which gives corrosion resistance and rust-proofing nature (or shock resistance and abrasion resistance) to the powder particle 10. Moreover, the effectiveness of organic molecules 2 having high compatibility with the resinous principle in a bond magnet, for example, carrying out homogeneity distribution of the magnet powder, or reducing the defect of air bubbles etc. is also produced. In addition, in order to make an organic component 2 remain in a coating coat, it is desirable to compare the stoving processing temperature at the time of coating with a sol gel process, and to perform it at about 150-250-degree C low temperature as mentioned above. This temperature requirement is convenient also at the point of being hard to produce the fall of the magnetic properties of a Nd-Fe-B system magnet.

[0047] As shown in drawing 3 (a), the powder 15 for bond magnets obtained by the above approach is mixed with a resinous principle 11, and a bond magnet is manufactured pressing or by carrying out injection molding. When based on pressing, the thermosetting resin of the shape of powder, such as an epoxy resin, is pressed into the above-mentioned magnet powder with about two 5 - 10 t/cm welding pressure by the specified quantity, for example, press forming by metal mold (a sign 15 is a core for forming a centrum in a Plastic solid) with [as it mixed about 1 to 5% of the weight, for example, was shown in drawing 3 (b)] a die 14 and punch 12 and 13 etc. By heating the acquired Plastic solid after shaping to predetermined about temperature, for example, 80-180 degrees C, resin is stiffened and the bond magnet 21 is obtained. In addition, heating for resin hardening may be performed during the above-mentioned pressing. According to this approach, the consistency of the magnet powder in the bond magnet obtained can be made high, and it is suitable for manufacturing the high performance ring magnet for small motors etc.

[0048] the case where it is based on injection molding on the other hand -- first -- thermoplastics, such as Nylon, -- magnet powder -- receiving -- a little more amounts than the case of compression molding -- for example, it adds about 10 to 30% of the weight, this is kneaded, and the compound for shaping is produced. And as shown in drawing 3 (c), the bond magnet 21 of a desired configuration is obtained by carrying out heating softening of this compound, and carrying out injection molding of this to cavity 25a of metal mold 15 using a predetermined making machine. Although it is based on compression molding since the bond magnet obtained by this approach has a little low magnet powder consistency, there is an advantage which can manufacture the magnet of a various and complicated configuration easily, and attached components, such as a motor spindle, can also really be fabricated with the above-mentioned compound (insert molding). In addition, drawing 3 (c) shows the ring-like bond magnet obtained by the above approaches. Radial magnetization is carried out, for example and this ring-like magnet is used as a motor rotor or a stator.

[0049] the above-mentioned bond magnet -- constant temperature -- when it inserts into a constant humidity chamber and is left on condition that RH 80 degree-Cx95% for 500 hours, it is based on viewing -- rusting -- etc. -- generating was not seen and the fall of magnetic properties was not seen, either. Rusting generating was accepted, when replaced the hydrolysis catalyst with NH₄OHaq 1%, the processing agent was similarly prepared 0.1% as an object for a comparison on the other hand using 4ml of hydrochloric acids, the bond magnet was produced using the bond magnet powder which carried out the coat of this and the same trial was performed.

[0050] In addition, after setting the isotropic above magnet powder between heat and processing it, anisotropic-magnet powder can also be obtained by the approach of grinding this. In this case, after forming a coating coat in this anisotropic-magnet powder, if it is made to carry out orientation shaping in a field, an anisotropic magnet can be obtained.

[0051] Next, as shown in drawing 4, the bond magnet 21 obtained as mentioned above can form a secondary coating coat in the front face by carrying out the coat of the same processing agent 30 as the above. As the method of application to the bond magnet 21 of the processing agent 30, as shown in drawing 4 (a), the approach of carrying out spray spraying besides [which is immersed into the processing agent 30 and pulls up the bond magnet 21] an approach etc. can carry out various adoption, for example. Furthermore, as shown in drawing 4 (b), the approach a wall puts in the bond magnet 21 into the barrel 31 constituted by ****, and rotates this in processing liquid 30 by motor 32 grade is convenient to apply to many bond magnets 21 at once at homogeneity.

[0052] The bond magnet which applied the processing agent 30 as mentioned above For example, after making the amount of residual solvent evaporate to some extent at a room temperature, as shown in drawing 5 (a) By carrying out temperature up desiccation in a dryer F1, or drying by blasting of hot blast HW, as shown in drawing 5 (c), the bond magnet 25 with which secondary coating coat 25b was formed all over the is obtained, using the bond magnet before coating as body 25a. The structure of this secondary coating coat 25b is also considered to be a thing as shown in drawing 7 (a) like the coating coat 15 formed in the powder particle 10 of drawing 2.

[0053] By forming secondary coating coat 25b, the bond magnet 25 becomes what was further excellent in corrosion resistance or rust-proofing nature. Moreover, coat 25b has high compatibility with the resinous principle in a bond magnet, and its adhesion force of a coat is also high. Furthermore, secondary coating coat 25b can also give shock resistance and abrasion resistance to the bond magnet 25, and can also give water repellence, as a result protection-against-dust nature and antifouling property depending on the configuration of the organic molecules in a coat.

[0054] Moreover, in secondary coating coat 25b, it is possible to also make a resinous principle compound[distribution and]-ize. The processing agent 30 in this case can be prepared as follows, for example. That is, distributed mixing of the specified quantity is carried out for the metal alkoxide (this example tetraethyl orthochromatic silicate (Si-(OC₂H₅)₄)) of the specified quantity (for example, 0.05 mols) into ethanol (this example 20ml) as an organic solvent. After agitating this mixed liquor (metal alkoxide content solution), a stabilizer (for example, triethanolamine) is added suitably and a hydrolysis catalyst (this example 1%NH₄OHaq4 ml) is added further gradually. After mixing the liquid which blended the liquefied (un-hardening) resin (1.0g of silicone resin [This example] with a viscosity of 1000cps) of the specified quantity with the solvent (this example ethylbenzene 30ml) of the continuing specified quantity in the above-mentioned metal alkoxide content solution, the sol-like processing agent 30 is obtained by carrying out predetermined time (for example, 1 hour) churning at a room temperature.

[0055] Thereby, as shown in drawing 7 (b), the coating coat with which the resinous principle 5 was distributed and mixed by homogeneity is obtained. It is possible to be able to reduce the surface energy of for example, a coating coat, and to give high water repellence by addition of such resin. Therefore, it becomes possible to reduce adhesion of the moisture by the dew condensation which

can give protection-against-dust nature and antifouling property to a bond magnet, and can serve as a nucleus of corrosion reaction, and dirt as much as possible, and the corrosion resistance of a bond magnet and rust-proofing nature improve further as a result.

[0056] (Example 2) The specimen of the various following bond magnets was produced.

- Specimen A : after adding 0.05 mols ($\text{Si}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) of tetra-ethoxy silanes to 50ml ethanol and carrying out the churning dissolution, 4ml of ammonium hydroxide water solutions was added 0.1%, the hydrolysis condensation polymerization reaction was performed, and Solution X was obtained. On the other hand, after adding 0.01 mols ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Si}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) of vinyltriethoxysilane to 50ml ethanol and carrying out the churning dissolution, processing agent ** for coatings was obtained by producing separately the solution Y which added 4ml of ammonium hydroxide water solutions 0.1%, and performed the hydrolysis condensation polymerization reaction, and adding and agitating this in the aforementioned solution X. It considered as bond magnet powder with a coating coat by drying the powder for Nd-Fe-B system bond magnets (isotropic quenching bond magnet powder made from General Mortors) at 150 degrees C after immersion / raising to this processing agent ** for 15 minutes. Subsequently, the ring-like bond magnet of the pressing mold combined with the epoxy resin was produced using the bond magnet powder. And predetermined time immersion of the bond magnet was carried out at the same processing agent ** as the above, after making a processing agent permeate, it pulled up, and this was dried at 150 degrees C for 15 minutes, and the bond magnet with a coating coat was obtained.

- specimen B: xylene 50ml -- 10g of polystyrene resin was added to inside, and processing agent ** for 4g addition and coatings which it agitated [coatings] and made styrene resin compound-ize was obtained for benzyl triethoxysilane ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) in the solution which carried out the churning dissolution at the room temperature for about 1 hour. The bond magnet with a coating coat was obtained at the same process as Specimen A except having replaced with and used this processing agent ** for processing agent **.

- Tetra-ethoxy silane 10.4g, benzyl triethoxysilane 2.5g, and methyl triethoxysilane ($\text{CH}_3\text{Si}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) 2.5g were added to specimen C: n-butanol 50ml, churning mixing was carried out, 6ml added, the ammonia 0.05% water solution made to dissolve polyvinyl alcohol (PVA) in this solution beforehand was agitated, and processing agent ** for coatings was obtained. The bond magnet with a coating coat was obtained at the same process as Specimen A except having replaced with and used this processing agent ** for processing agent **. In addition, the bond magnet which does not perform coating in any of powder and a finished product as a specimen for a comparison was also prepared.

[0057] Although rust was generated on the whole surface at the specimen for a comparison when it was immersed in tap water and the above-mentioned specimen was left in the 25-degree C thermostatic chamber for 24 hours, abnormalities were seen for no specimen A-C. moreover, each specimen -- the constant temperature of 80 degree-Cx95%RH -- when it was left in the constant humidity chamber, as for the specimen for a comparison, generating of rust was seen 24 hours after, but abnormalities were not seen even if each-specimen A-C passed till 500 hours.

[0058] As mentioned above, although the example of this invention was explained taking the case of the Nd-Fe-B system bond magnet, the magnetic material set as the application object of this invention is not restricted to this, and can be similarly applied to a Sm-Fe-N system bond magnet (for example, thing using the magnet powder of the $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ mold structure indicated by JP,9-190909,A etc.) etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The process explanatory view showing an example of the manufacture approach of a bond magnet.

[Drawing 2] The mimetic diagram showing an example of the cross-section structure of the process explanatory view following drawing 1, and a bond magnet.

[Drawing 3] The process explanatory view following drawing 2.

[Drawing 4] The mimetic diagram showing with a modification the process which applies a processing agent to the obtained bond magnet.

[Drawing 5] The mimetic diagram showing the desiccation process for forming a coating coat and its modification, and the cross-section structure of a bond magnet with a coating coat.

[Drawing 6] Drawing having shown typically how to coat a permanent magnet member with the processing agent of this invention.

[Drawing 7] Drawing having shown the structure of the molecular level of a coating coat typically with the modification.

[Description of Notations]

15 Bond Magnet Powder Particle

15b Coating coat

21 25 Bond magnet

25b Secondary coating coat

[Translation done.]

* NOTICES *

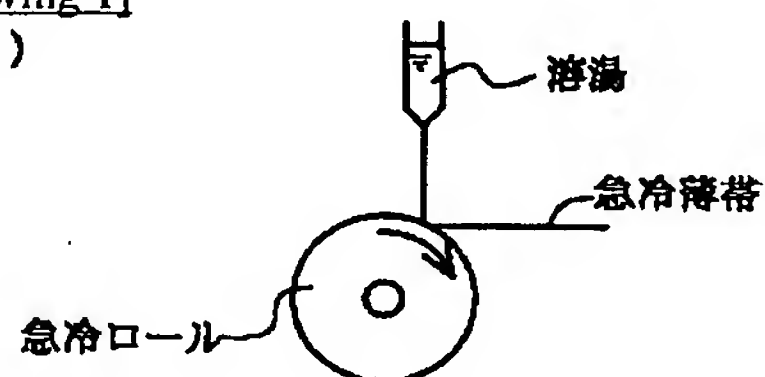
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

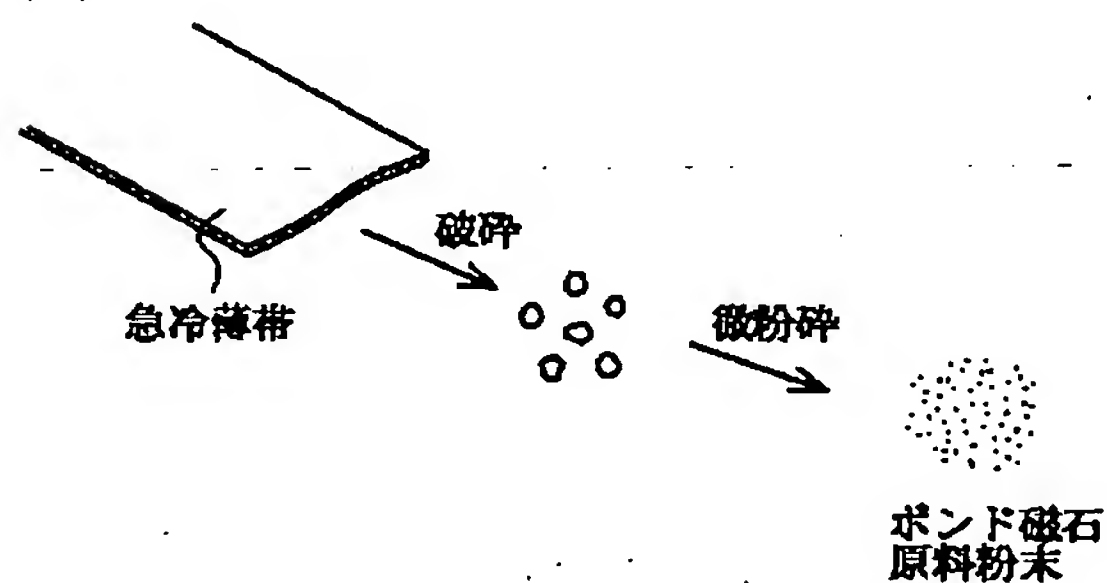
DRAWINGS

[Drawing 1]

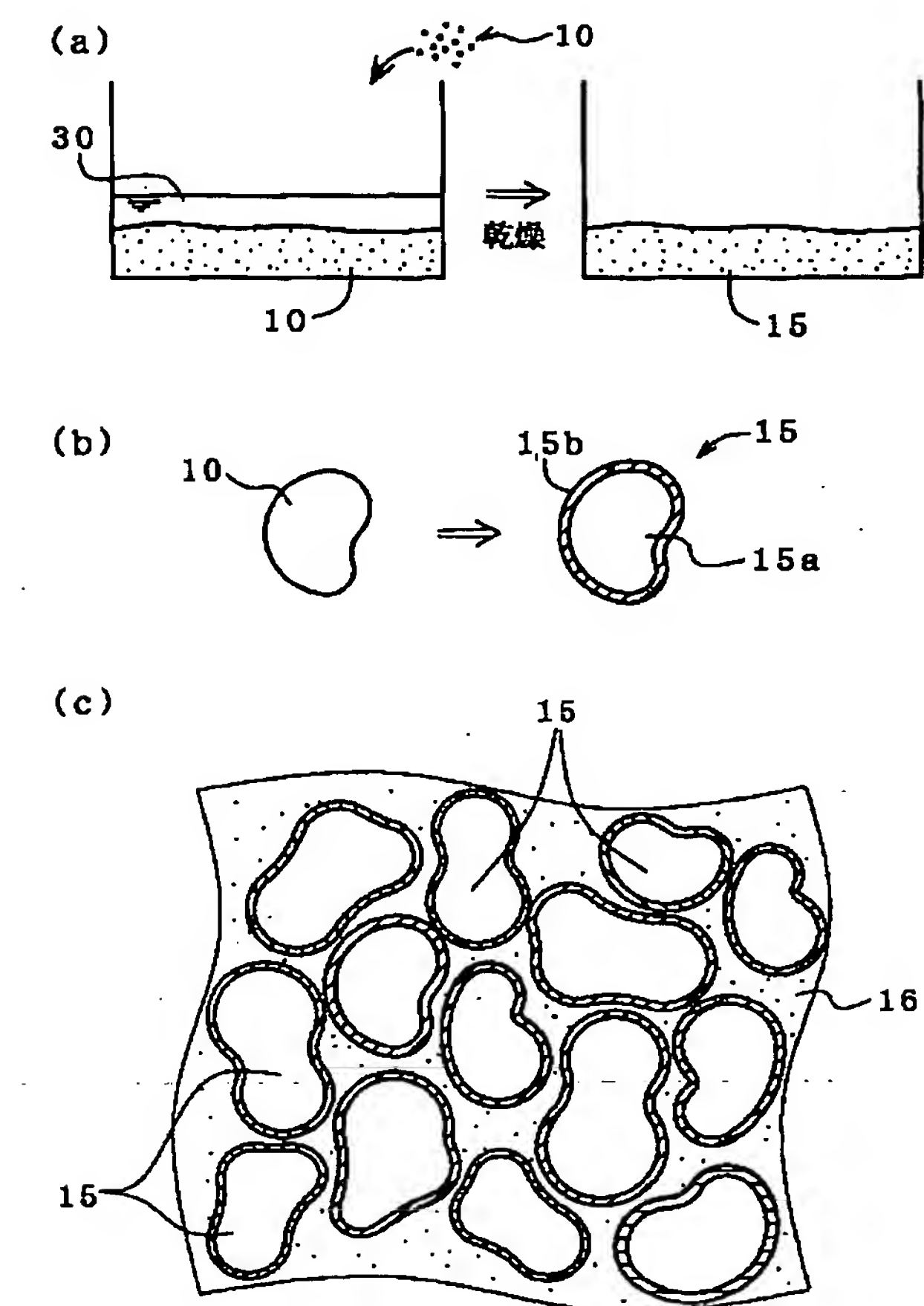
(a)



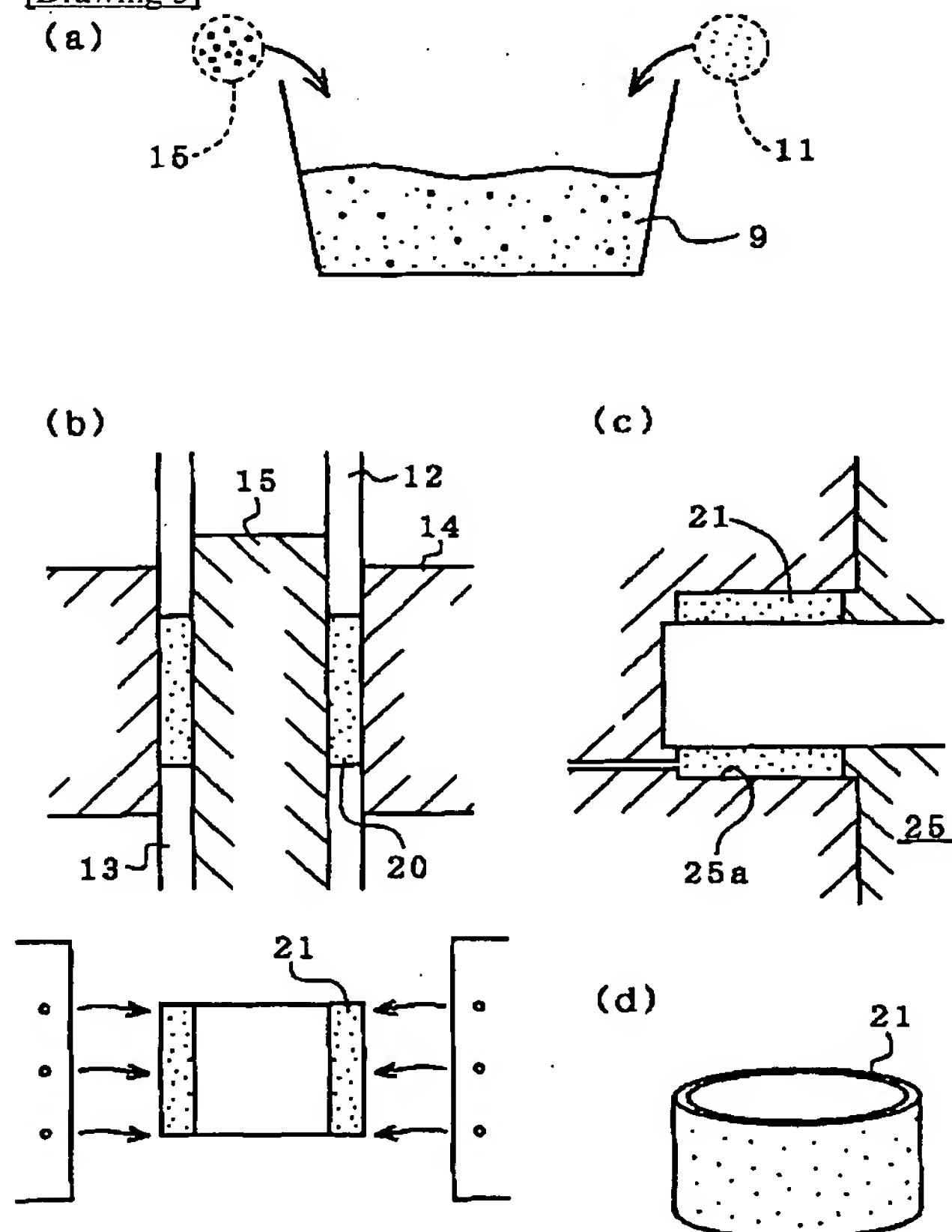
(b)



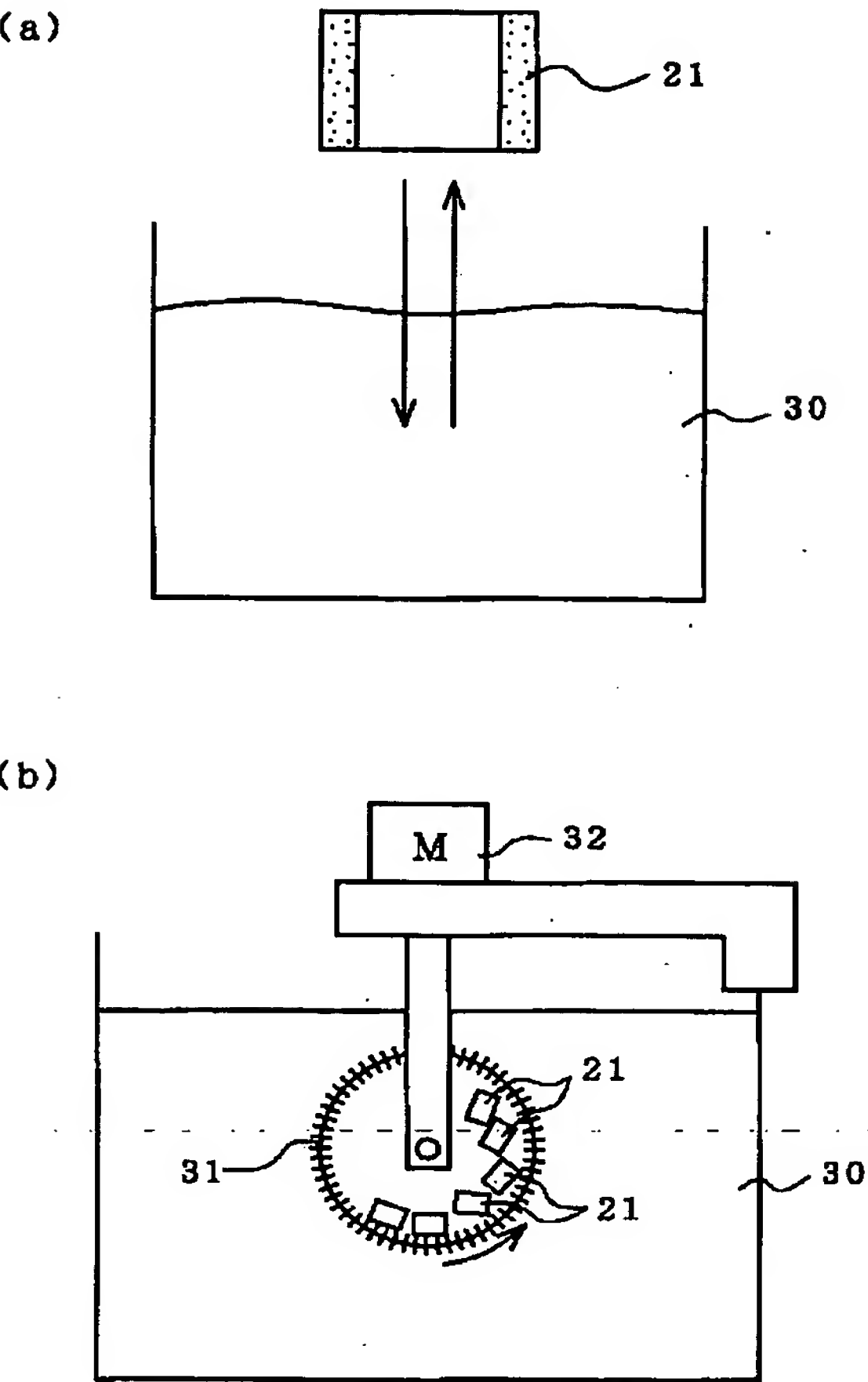
[Drawing 2]



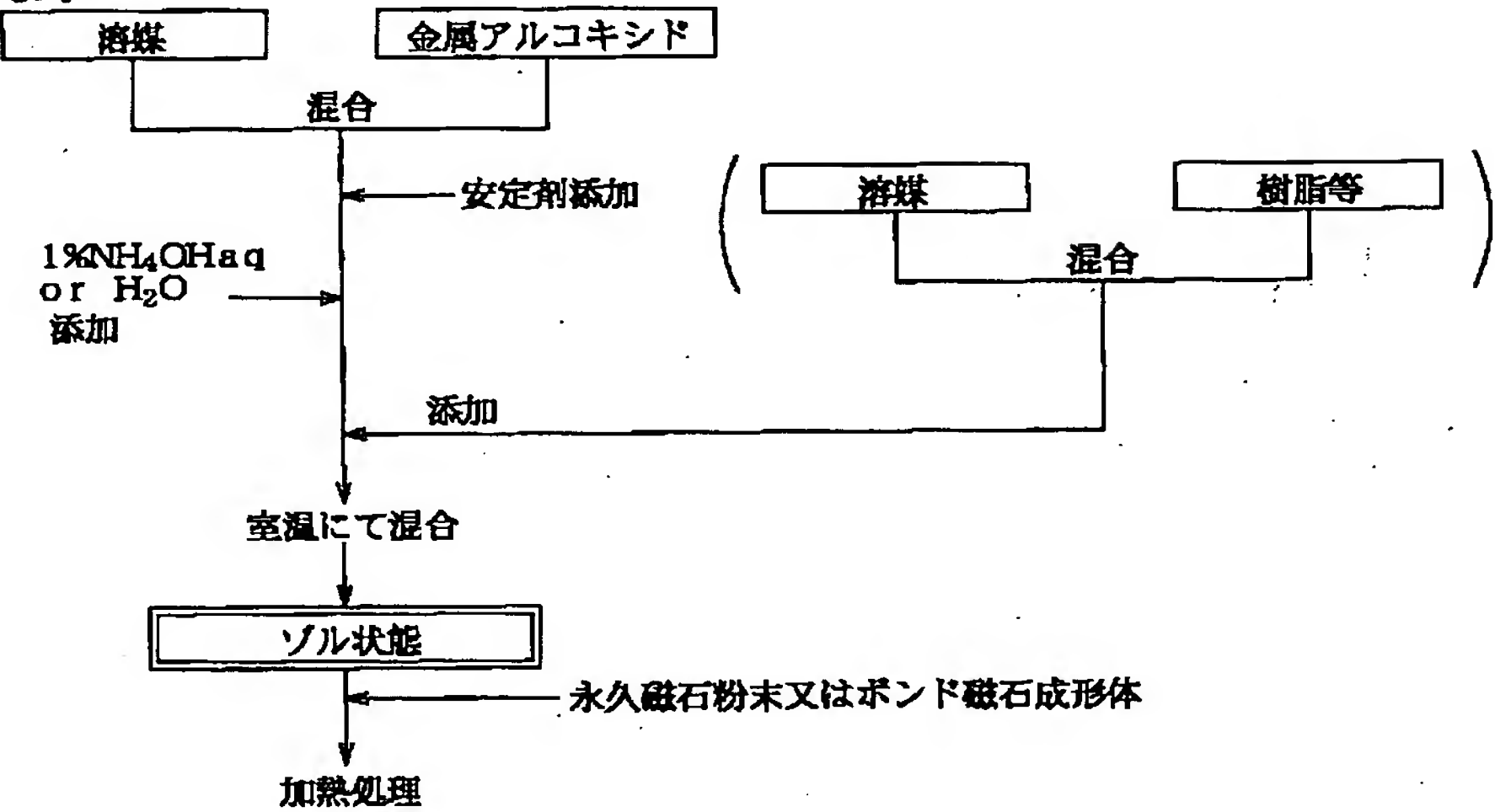
[Drawing 3]



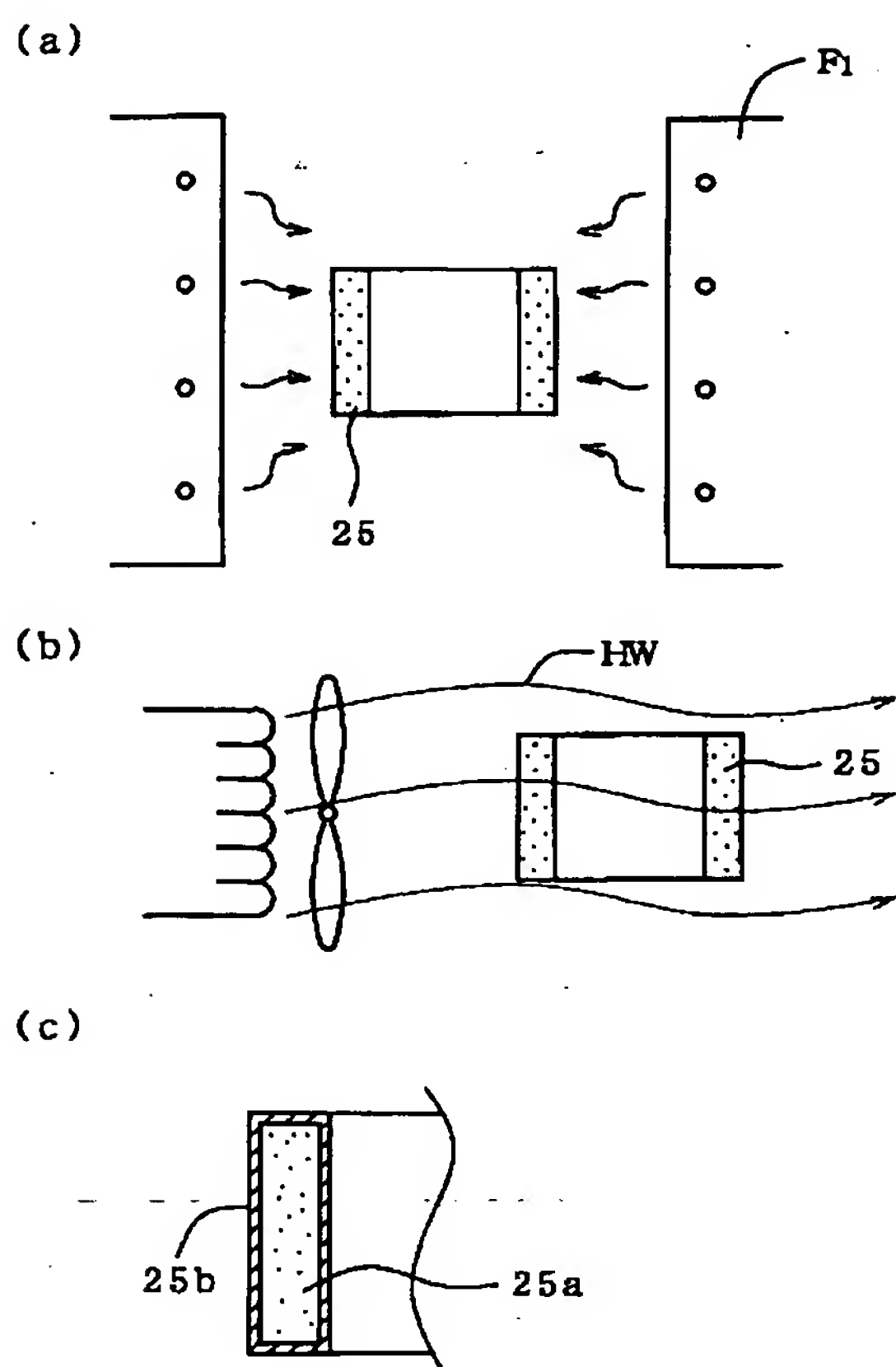
[Drawing 4]



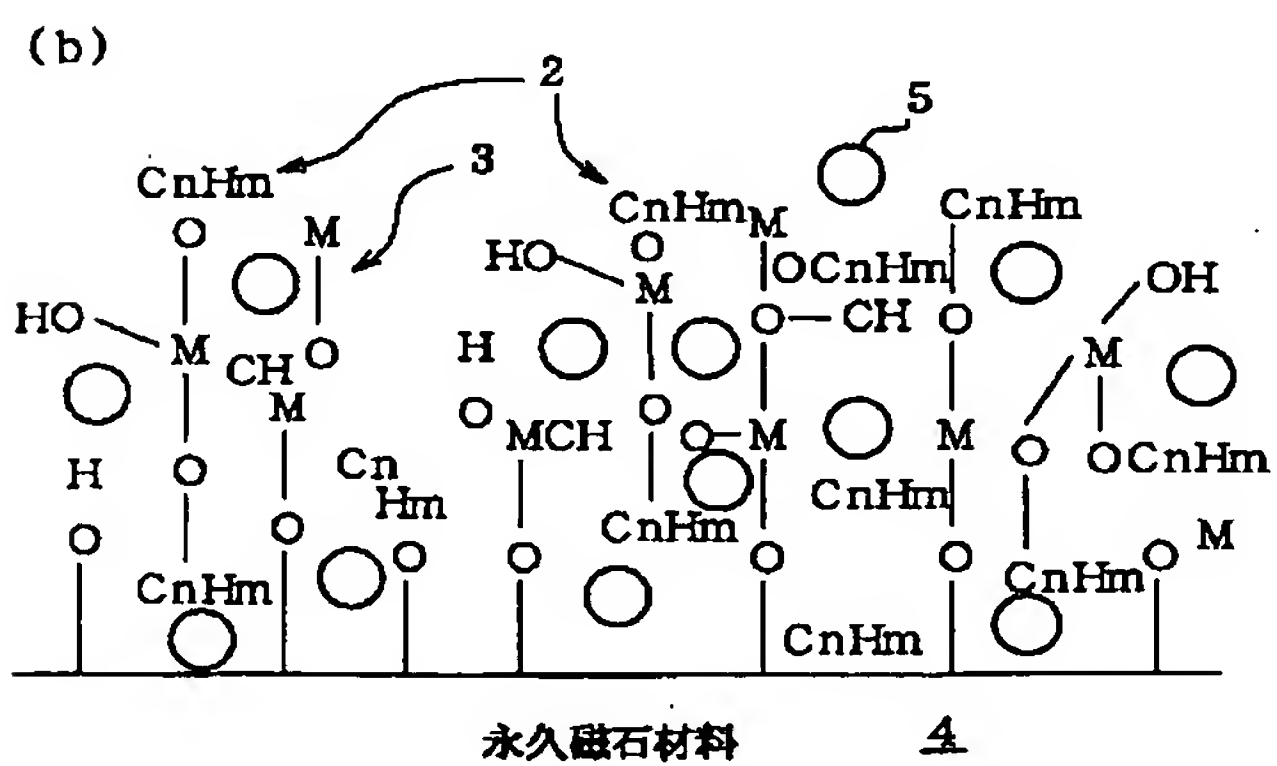
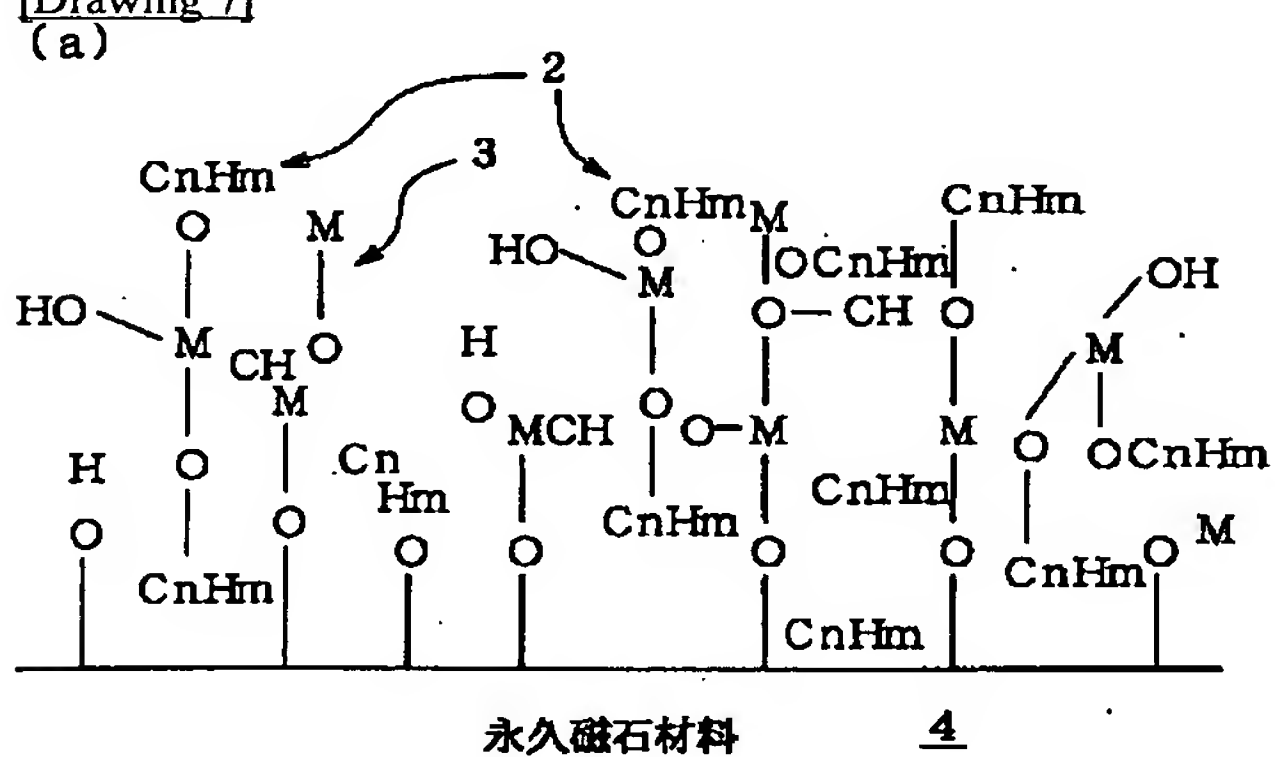
[Drawing 6]



[Drawing 5]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-176711

(P2001-176711A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) IntCl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 F 1/06		B 2 2 F 1/02	C 4 K 0 1 8
B 2 2 F 1/02		3/00	C 5 E 0 4 0
3/00		3/24	1 0 2 Z 5 E 0 6 2
3/24	1 0 2	H 0 1 F 1/08	A
H 0 1 F 1/08		41/02	G

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-358132

(22) 出願日 平成11年12月16日 (1999. 12. 16)

(71) 出願人 000198477

石塚硝子株式会社

愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号

(71) 出願人 595181210

株式会社ダイドー電子

岐阜県中津川市茄子川1642番地の144

(72) 発明者 内垣 友好

愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号 石

塚硝子株式会社内

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

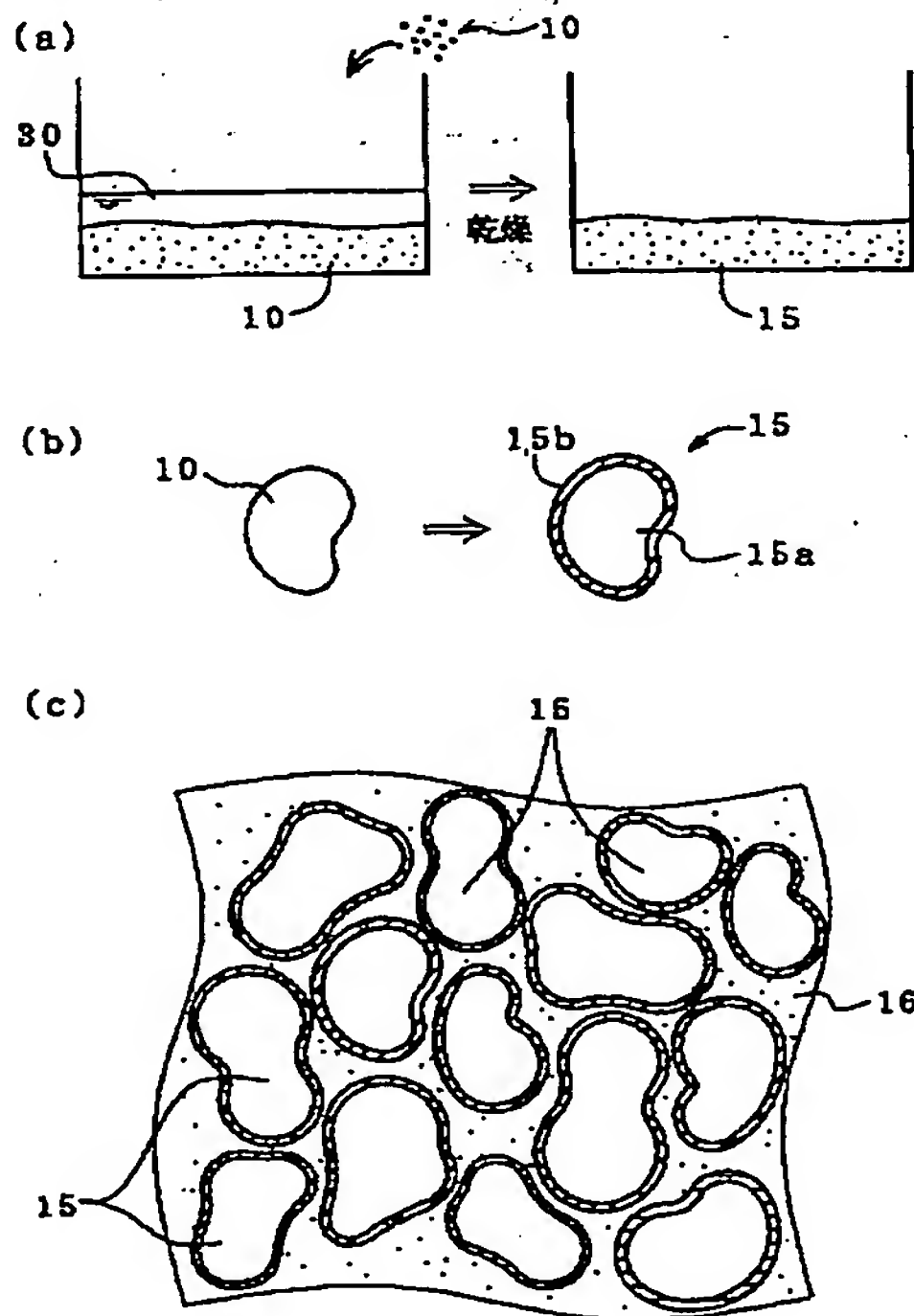
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ボンド磁石の製造方法、ボンド磁石粉末の製造方法、ボンド磁石及びボンド磁石粉末

(57) 【要約】

【課題】 耐腐食性等の性能改善を図るとともに、かつ原料粉末段階での酸化劣化等による特性不良等も生じにくいボンド磁石及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 金属アルコキシド含有溶液からなる磁性素材用処理剤を、ボンド磁石粉末粒子10に対して塗布することによりコーティング被膜15bを形成する。該コーティング被膜15bは、アルコキシドに由来する有機成分が金属酸化物と複合化した一種の有機無機ハイブリッド被膜となり、薄膜でも良好な耐腐食性をこれに付与できる。また、ボンド磁石粉末粒子10に上記のようなコーティング被膜15bを形成しておけば、粉末の化学的安定性が格段に向上するので、粉末の酸化劣化に基づく磁気特性低下が起こりにくくなる。



FP05-0128-

POW0-7D

'05.7.05

SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ボンド磁石用の粉末粒子の表面に、金属系元素のアルコキシド（以下、金属アルコキシドという：ただし、金属系元素の概念にSi及びBを含める）を含む成分を有機溶媒に分散させた金属アルコキシド含有溶液からなる処理剤をコートすることによりコーティング被膜を形成してコーティング被膜付きのボンド磁石粉末を作り、そのボンド磁石粉末を樹脂結合することによりボンド磁石を得ることを特徴とするボンド磁石の製造方法。

【請求項2】 前記ボンド磁石粉末は、磁性相の最も含有率の高い元素がFeであって、かつ希土類を含有するものであり、その含有される希土類元素のうち、最も重量含有率の高いものが、Nd、Pr及びSmのいずれかである請求項1記載のボンド磁石の製造方法。

【請求項3】 前記コーティング被膜は、少なくとも前記ボンド磁石粉末粒子の耐腐食性を向上させるものである請求項1又は2に記載のボンド磁石の製造方法。

【請求項4】 前記ボンド磁石の表面に、金属系元素のアルコキシド（以下、金属アルコキシドという）を含む成分を有機溶媒に分散させた金属アルコキシド含有溶液からなる処理剤をさらにコートすることにより、当該表面を覆う二次コーティング被膜を形成する請求項1ないし3のいずれかに記載のボンド磁石の製造方法。

【請求項5】 前記コーティング被膜及び／又は前記二次コーティング被膜を形成するに際して、前記処理剤を塗布後に加熱・乾燥を行う請求項1ないし4のいずれかに記載のボンド磁石の製造方法。

【請求項6】 前記金属アルコキシドに含有される前記金属系元素は、Si、B、Al、Mg、Ti及びZrから選ばれる1種又は2種以上を主成分とするものである請求項1ないし5のいずれかに記載のボンド磁石の製造方法。

【請求項7】 前記コーティング被膜及び／又は前記二次コーティング被膜を、前記処理液を用いたゾルゲル法により形成する請求項1ないし6のいずれかに記載のボンド磁石の製造方法。

【請求項8】 前記二次コーティング被膜を形成するための処理液として、該処理液を構成する金属アルコキシド含有溶液に、フッ素成分が少なくとも含まれる金属アルコキシドが使用されている請求項7記載のボンド磁石の製造方法。

【請求項9】 前記二次コーティング被膜を形成するための金属アルコキシド含有溶液には、フッ素を含有する撥水材料が少なくとも含まれたものが使用される請求項7又は8に記載のボンド磁石の製造方法。

【請求項10】 前記二次コーティング被膜を形成するための金属アルコキシド含有溶液には、PVA、スチレン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂から選択される1種又は2種以上の樹

脂成分が含有されている請求項7ないし9のいずれかに記載のボンド磁石の製造方法。

【請求項11】 前記撥水材料及び／又は樹脂成分が、前記有機溶媒中に溶解又はコロイド懸濁した状態にて含有されている請求項9又は10に記載のボンド磁石の製造方法。

【請求項12】 前記撥水材料及び／又は樹脂成分が、微粉末状にて含有されている請求項9ないし11のいずれかに記載のボンド磁石の製造方法。

10 【請求項13】 粉末粒子の表面に、金属元素成分（ただし、金属元素の概念にはSiとBとを含める）と酸素と炭素とを含有したコーティング被膜が形成されたボンド磁石粉末を樹脂結合してなることを特徴とするボンド磁石。

【請求項14】 前記ボンド磁石粉末は、磁性相の最も含有率の高い元素がFeであって希土類を含有するものであり、かつその希土類元素のうち、最も重量含有率の高いものが、Nd、Pr及びSmのいずれかである請求項13記載のボンド磁石。

20 【請求項15】 ボンド磁石の表面が、金属系元素成分と、酸素及び炭素とを含有した二次コーティング被膜にて覆われている請求項13又は14に記載のボンド磁石。

【請求項16】 前記コーティング被膜及び／又は前記二次コーティング被膜中の金属系元素成分は、Si、B、Al、Mg、Ti及びZrから選ばれる1種又は2種以上を主成分とするものである請求項13ないし15のいずれかに記載のボンド磁石。

30 【請求項17】 前記コーティング被膜及び／又は前記二次コーティング被膜は、前記磁性部材に対する防食被膜である請求項13ないし16のいずれかに記載のボンド磁石。

【請求項18】 前記二次コーティング被膜中には、フッ素を含有する撥水材料及び／又はPVA、スチレン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂から選択される1種又は2種以上の樹脂成分が分散形態で存在している請求項15ないし17のいずれかに記載のボンド磁石。

40 【請求項19】 ボンド磁石用の粉末粒子の表面に、金属系元素のアルコキシド（以下、金属アルコキシドという）を含む成分を有機溶媒に分散させた金属アルコキシド含有溶液からなる処理剤をコートすることによりコーティング被膜を形成し、コーティング被膜付きのボンド磁石粉末を得ることを特徴とするボンド磁石粉末の製造方法。

【請求項20】 ボンド磁石用の粉末粒子の表面に、金属系元素成分と酸素と炭素とを含有したコーティング被膜が形成されたことを特徴とするボンド磁石粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボンド磁石の製造方法、ボンド磁石粉末の製造方法、ボンド磁石及びボンド磁石粉末に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、Nd-Fe-B系磁石材料あるいはSm-Fe-N系磁石材料など、Feを主成分とする高性能希土類永久磁石材料（以下、Fe系希土類磁石材料といい、それによって構成された永久磁石部材をFe系希土類磁石という）が開発されており、特にNd-Fe-B系磁石材料は優れた磁気特性を有することから、各種電気機器や自動車用のモータ、あるいはコンピュータ用のボイスコイルモータ等に広く使用されている。Nd-Fe-B系磁石材料は、その製法により、焼結磁石、熱間加工磁石及びボンド磁石（樹脂結合磁石）の3種類に大別される。このうちボンド磁石は、所定量の合金成分を配合・溶解後、溶湯を単ロール法等により急冷凝固させて得られる急冷薄帯を粉砕して原料磁石粉末を作り、その粉末をエポキシ樹脂、あるいはナイロン樹脂等の樹脂バインダとともに成形して所望の形状の磁石とするものである。上記磁石粉末は、主要な硬磁性相であるNd₂Fe₁₄B型正方晶金属間化合物相（以下2-14-1相という）が単磁区粒子径以下となった微細結晶粒組織を有し、粉末の状態の高い保磁力を示す。このようなボンド磁石は、焼結磁石及び圧延磁石と異なり成形後の加工がほとんど不要で寸法精度が高く形状自由度に優れ、しかも生産性が高いことから、特に小型モーター用のリング磁石などに大量に使用されている。一方、Sm-Fe-N系磁石材料は、磁性の主役を担うSm-Fe-N系化合物相が高温で分解しやすいため、もっぱらボンド磁石としての用途が模索されている状況である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のようなFe系希土類磁石材料はFeを主成分としている上、化学的に活性な希土類元素を比較的多く含んでいることから、使用環境によっては、具体的には湿度や温度の上がりやすい環境下では腐食が問題となる場合がある。一般にFe系希土類磁石材料は、安定した磁気特性を確保するために、磁性相を形成する金属間化合物（例えば前記の2-14-1相である）の化学量論比よりも過剰な希土類成分を含有するように組成調整されることが多く、その過剰な希土類成分が希土類リッチ相となって磁性相とともに多相構造を形成する形となる。このような場合、異相間の局部電池反応も関係して腐食はより進行しやすい状況にあるといえる。このような腐食が進行すれば、該Fe系希土類磁石を励磁媒体とするモータ等の電子機器自体の性能劣化につながるばかりでなく、腐食反応物の飛散により周辺回路等にも悪影響を及ぼすことがある。

【0004】また、上記のような腐食が発生しやすい状

況は原料粉末段階にても事情は変わらず、例えば粉末が長時間大気（特に高湿度のもの）にさらされたりすると、粉末の酸化劣化等により保磁力や最大エネルギー積などの磁気特性低下は避けがたくなる。また、希土類磁石粉末は結合剤となる樹脂成分との親和性が必ずしも良好でない場合があり、磁石粒子の偏りや気泡残留等の欠陥が生ずることもあった。

【0005】本発明の課題は、耐腐食性等の性能改善を図るとともに、原料粉末段階での酸化劣化等による特性不良等も生じにくいボンド磁石の製造方法、ボンド磁石粉末の製造方法、ボンド磁石及びボンド磁石粉末を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記課題を解決するために、本発明のボンド磁石の製造方法は、ボンド磁石用の粉末粒子の表面に、金属系元素のアルコキシド（以下、金属アルコキシドという：ただし、本明細書では、金属系元素の概念にSi及びBを含める）を含む成分を有機溶媒に分散させた金属アルコキシド含有溶液からなる処理剤をコートすることによりコーティング被膜を形成してコーティング被膜付きのボンド磁石粉末を作り、そのボンド磁石粉末を樹脂結合することによりボンド磁石を得ることを特徴とする。

【0007】ボンド磁石用の粉末粒子としては、磁性相の最も含有率の高い元素がFeであり、かつ希土類を含有するもの（以下、Fe系希土類ボンド磁石粉末という）を例示でき、より詳しくは、その含有される希土類元素のうち、最も重量含有率の高いものが、Nd、Pr及びSmのいずれかであるものを挙げることができる。具体的には、等方性又は異方性のNd-Fe-B系磁石粉末（希土類成分はNdが主体であるが、一部がDyやPr等の他の希土類元素で置換されていてもよい）、あるいはSm-Fe-N系磁石粉末を例示できる。

【0008】金属アルコキシド含有溶液からなる処理剤をボンド磁石用の粉末粒子に対してコートすると、金属酸化物やアルコキシドに由来する有機成分がこれに複合化した組成物（有機無機ハイブリッド）のコーティング被膜が、均一かつ簡便にボンド磁石粉末粒子の表面に形成される。そして、それら金属酸化物もしくは組成物により、特有の機能をボンド磁石に対して付与することができる。

【0009】例えばFe系希土類ボンド磁石粉末はFeを主成分としてしかも希土類を含有するため腐食を受けやすいが、コーティング被膜に含有される金属酸化物の化学的安定性により、薄膜でも極めて良好な耐腐食性や防錆性をボンド磁石粉末に付与することができる。従って、これを樹脂結合したボンド磁石も耐腐食性や防錆性に優れたものとして行うことができる。また、形成するコーティング被膜の膜厚を小さくできることから、得られるボンド磁石中の磁性相の体積含有率も減少しにくく、磁

石性能への影響も少ない。さらに、ボンド磁石用の粉末粒子に上記のようなコーティング被膜を形成しておけば、粉末の化学的安定性が格段に向上するので、粉末の酸化劣化に基づく、保磁力や最大エネルギー積などの磁気特性低下が起こりにくくなる。また、コーティング被膜中に、アルコキシドに由来する有機成分が残留するので、ボンド磁石に含まれる樹脂部分とのなじみ性（親和性）が向上し、樹脂中での磁石粉末子の偏りや気泡残留等の欠陥が生じにくくなり、品質が向上する。また、結合樹脂の含有量削減、ひいてはボンド磁石の一層の高性能化を図ることも可能である。

【0010】また、本発明のボンド磁石は、ボンド磁石用の粉末粒子の表面に、金属元素成分（ただし、金属元素の概念にはS iとBとを含める）と酸素と炭素とを含有したコーティング被膜が形成されたボンド磁石粉末を樹脂結合してなることを特徴とする。上記のコーティング被膜は、本発明の金属アルコキシドを用いた処理液にて形成することができるものであり、前述の通り有機無機ハイブリッド構造を有していると推測される。なお、上記のボンド磁石の製造方法及びボンド磁石の発明の概念からは、請求項に記載した通りのボンド磁石粉末の製造方法及びボンド磁石粉末の発明の概念が抽出される。

【0011】上記のように、ボンド磁石用の粉末粒子の表面にコーティング被膜を形成することで、最終的に得られるボンド磁石においては、何らコーティングを施さなくとも十分な耐腐食性を確保することができるようになる。すなわち、Fe系希土類磁石においては、従来は、電着塗装、浸漬塗装（ディップ塗装）、スプレー塗装、ニッケルメッキ等の各種防食コーティング処理を施して使用することが常識となっていたが、これらが不要となることにより、ボンド磁石の製造コスト及び時間が大幅に削減され、安価に磁石を提供できるようになる。なお、コーティング被膜形成に使用する金属アルコキシド含有溶液は、後述するゾルゲル反応など、化学反応（例えばアルコキシドの加水分解と縮重合反応）の進行をコントロールすることにより、含有される被膜形成成分の含有比率を大きく変えることなく、液の粘性や流動性等の性状を自由に調整できる。従って、その液性状の調整によりボンド磁石用の粉末粒子に対する液の付着量、ひいては膜厚調整も容易である。

【0012】一方、より厳しい耐腐食性能が要求される場合には、ボンド磁石の表面に、金属系元素のアルコキシド（以下、金属アルコキシドという：ただし、金属系元素の概念にS i及びBを含める）を含む成分を有機溶媒に分散させた金属アルコキシド含有溶液からなる処理剤をさらにコートすることにより、当該表面を覆う二次コーティング被膜を形成するもできる。これにより、ボンド磁石の表面が、金属元素成分と、酸素及び炭素とを含有した二次コーティング被膜にて覆われたボンド磁石

【0013】上記の構成によれば、ボンド磁石の耐腐食性をさらに向上させることができる。また、形成される二次コーティング被膜は、従来の塗装被膜等にはない、以下のような利点を有するものとなる。まず、電着塗装やニッケルメッキ等とは異なり、基本的に電気化学処理を伴わないから、条件設定も容易であり、また電着塗装のような治具による把持も必須ではなくなり、仮に治具を使用する場合でも通電を行わないので簡略なものを採用できる。その結果、処理が簡便なだけでなく、コーティング被膜に欠損等が生じさせる因子が大幅に減少し、高品質のコーティング被膜を極めて能率的に形成することができる。また、金属アルコキシド含有溶液は、前述の通り液の粘性や流動性等の性状を自由に調整できことから、小膜厚でもばらつきの小さいコーティング被膜を容易に形成できる。従って、例えば磁気ギャップの寸法が小さかったりギャップ寸法精度等に対する要求が厳しい場合にも十分対応できる（なお、二次コーティング被膜を形成しない場合は、こうした問題が本来的に生じなくなることはいうまでもない）。

【0014】さらに、上記の二次コーティング被膜の形成により、ボンド磁石に耐衝撃性や耐摩耗性を付与することもできる。これにより、被膜形成後のボンド磁石をモータ等の電子機器に組み込む際の、ハンドリング性を高めることができる。また、複合化した有機成分に由来する撥水性により、ボンド磁石表面における水分との接触を防止ないし抑制する効果や、ボンド磁石に対して防塵／防汚性を付与することもできる。その防汚作用によりボンド磁石の腐食反応を進行させる核の形成を抑制することが可能となるが、これは、ボンド磁石に対する間接的な耐腐食性向上をもたらす。また、埃等の付着が軽減されることにより、該ボンド磁石からなる部材を電子機器等に組み込む際のコンタミ持ち込みを防止する効果も達成され、例えばコンピュータ用等の精密機器等においては動作不良等を生じにくくすることができる。なお、上記の効果は、ボンド磁石粉末粒子に形成されたコーティング被膜によってももたらされる場合がある

【0015】上記コーティング被膜あるいは二次コーティング被膜を構成していると考えられる有機無機ハイブリッド構造は、非晶質状であるため原子レベルにて正確に同定することは困難であるが、少なくとも有機成分を構成する有機原子団と、アルコキシドの加水分解により生じている金属酸化物的な無機原子団とが入り組んだ構造を呈していることが考えられる。この場合、金属元素成分は金属単体では存在しないか存在しても微量であり、大半は酸化物等の形成に関与したカチオン状態（正の価数を有した状態）で存在することとなる。また、酸素は金属を酸化した状態、すなわちアニオンの状態で存在すると考えられる。本明細書では、X線光電子分光法（XPS）で被膜を分析したときに、正の価数を示す側にケミカルシフトが観察される元素はカチオン状態で存

在すると考え、逆に負の価数を示す側にケミカルシフトが観察される元素はアニオン状態で存在すると考える。さらに、「非晶質状」とは、X線ディフラクトメータ法にて分析したときに、ハローパターンが観察され、かつ特定の結晶構造を反映した回折ピークが観察されない状態になっていることをいう。ただし、コーティング被膜（あるいは二次コーティング被膜）中に意図的にあるいは不可避免的に結晶質の無機又は有機材料粒子が混入されている場合は、その粒子からの回折ピークは除く。つまり、被膜の主体となる基質が非晶質状であればよいのである。

【0016】また、炭素成分も、有機分子的な残留形態を呈すると考えられ、無定形炭素やグラファイトあるいはダイヤモンド等の単体状態では存在するものは存在しないか存在しても微量であり、大半は何らかの有機結合を形成した形（有機炭素）にて存在するものと考えられる。この場合の炭素原子の存在形態は、その結合形態により種々に変化するが、例えばアルコキシドの炭素鎖形成部分に由来する、 CH_3- あるいは $-\text{CH}_2-$ などの有機結合状態を少なからず含むものとなる。このような結合状態を含んでいるか否かも、前記のXPSにおいて炭素のケミカルシフトを測定することにより確認することができる。

【0017】従って、コーティング被膜あるいは二次コーティング被膜は、XPSやX線ディフラクトメータ等による分析が可能である場合には、有機無機ハイブリッド構造の特徴を反映した構成として、以下のような要件を特定できる場合がある。すなわち、該被膜は、カチオン状態の金属元素成分（ただし、金属元素の概念にはSiとBとを含める）と、アニオン状態の酸素及び有機炭素とを含有する非晶質状に形成される。

【0018】次に、本発明のボンド磁石の製造方法においては、前記コーティング被膜あるいは二次コーティング被膜を形成するための処理液を、金属系アルコキシドの加水分解により得られるゾル状組成物液とすることができる。すなわち、コーティング被膜をいわゆるゾルゲル法により形成する。これによれば、均一な膜厚のコーティング被膜を極めて簡便に形成することができ、ボンド磁石粒子の粒径に拘らず、膜厚の均一なコーティングを形成することが可能である。この場合、コーティング被膜は、そのゾル状組成物に基づくゲル状組成物被膜となる。このようなアルコキシドを加水分解させて調製したゾル状組成物には、金属元素及び/又はSiの酸化物が含有され、さらにアルコキシドに由来する有機物（炭素成分）が残存することとなる。従って、そのゾル状組成物に基づくゲル状組成物にも酸化物や有機物が含有されており、この酸化物がボンド磁石粉末あるいはボンド磁石に高い耐腐食性を付与する。

【0019】金属アルコキシドは、例えば、一般式： $\text{M}-(\text{OR})_x$ で表され、Mが金属系成分、 $-(\text{OR})_x$ がア

ルコキシド成分を表している。その金属系成分としては、ボンド磁石粉末粒子あるいはボンド磁石の表面に形成される酸化物が安定になる金属を用いるのが好ましい。そのような金属系元素としては、例えば、Si、B、Al、Mgの他、遷移金属の1種又は2種以上から選択されるものを採用することができる。このような金属系成分を含有した金属アルコキシドを用いると、ボンド磁石の耐腐食性や防錆性、あるいは耐衝撃性や耐摩耗性が一層顕著に向上する。このうち、耐腐食性や防錆性を向上させる観点において、より望ましい成分は、Si、B、Al、Mg、Ti及びZrから選ばれる一種または2種以上である。なかでも、Siは、生成する酸化物の安定性、ゾル状組成物の安定性等を考慮すると、アルコキシド成分として最も優れている。なお、Siを用いたアルコキシドとしては、例えばテトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）等を用いることができる。

【0020】一方、金属アルコキシドのアルコキシド成分としては、例えば、一般式： $-(\text{OC}_n\text{H}_m)_l$ で表される有機アルコキシド成分を用いることができる。この場合、二次コーティング被膜の形成に関しては、特にカーボンに結合している水素（H）成分に置換して、ハロゲン元素成分、特にフッ素成分が含有されているのがよい。なお、金属に直接フッ素成分が結合しているものを用いることも可能である。このように、金属アルコキシドにフッ素成分が含有されていると、二次コーティング被膜を構成する金属酸化物に複合化する組成物にフッ素が含まれることになり、ボンド磁石に付与される撥水性が著しく向上する。なお、上記一般式で表される有機アルコキシド成分としては、例えば、 $n=0\sim 8$ 、 $m=1\sim 20$ 、 $l=1\sim 6$ の飽和、不飽和の炭化水素基から構成されるものを採用することができ、鎖状、環状等、形状はいずれでもよい。また、上記一般式に特に限定されるものでもなく、水酸基を用いることも可能で、さらに、金属アルコキシド中に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、アクリル基、フェニル基、イソシアネート基、メタクリル基等の官能基が単独で存在又は複数共存していてもよく、多価アルコールのアルコキシドとしてもよい。すなわち、アルコキシドの炭素鎖に結合される原子及び原子団は、水素に限らず、ハロゲン元素、及び上記のような種々の官能基等が含まれていてもよい。

【0021】上記のような金属アルコキシドを少なくとも1種類以上含んだ分散液とするために、有機溶媒としてはアルコール系、エーテル系、エステル系、フェノール系等を用いることが可能で、これらの混合溶媒としてもよい。中でもアルコールは比較的低沸点であるため、乾燥工程が短時間で行える利点を備えている。このようなアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0022】なお、ゾル状組成物液を作る場合は、溶媒の配合量を25～98重量%、アルコキシドの配合量を2～40重量%程度にするのが好ましい。溶媒の配合量が25重量%未満の場合は、アルコキシドが均一に分散及び／又は溶解されにくくなることがあるため、アルコキシドの加水分解反応が起こりにくくなる場合があり、ゲル状組成物が不安定となる場合がある。また、溶媒の配合量が98重量%を超えると、溶媒を蒸発させる乾燥工程に長時間を要する場合がある。一方、アルコキシドの配合量が2重量%未満の場合、例えば耐腐食性付与効果が低下する場合があり、また、アルコキシドの有機成分によるボンド磁石中の樹脂成分へのなじみ性も低下する場合がある。また、アルコキシドの配合量が40重量%を超えると、アルコキシドの溶媒への分散性及び／又は溶解性が低下し、ゲル状組成物が不安定となる場合がある。

【0023】さらに、二次コーティング被膜を形成するための金属アルコキシド含有溶液には、フッ素を含有する撥水材料を少なくとも含ませることも可能である（該撥水材料は当然に二次コーティング被膜中に取り込まれる）。このようにフッ素を含有する撥水材料を含ませた処理剤により形成される二次コーティング被膜は、ボンド磁石の表面エネルギーを著しく低下させ、高い撥水性を付与することが可能である。したがって、ボンド磁石に対して防塵、防汚性を付与することができ、また、腐食反応の核となり得る結露による水分や汚れの付着を極力低下させることが可能となり、ボンド磁石の耐腐食性がさらに向上する。なお、フッ素を含有する撥水材料としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ピッチ（フッ素化グラファイト）等の有機フッ素化合物を用いることができる。

【0024】上記のように撥水性等付与の目的として、フッ素を含有する撥水材料を金属アルコキシド含有溶液に添加したが、それ以外にも、各種熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂（以上、ゴムあるいはエラストマーを含む）を1種又は2種以上添加することもでき、例えば、PVA、スチレン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂の1種又は2種以上から選択される樹脂成分を添加することができる（これらも二次コーティング被膜中に取り込まれる）。この場合も、上記撥水材料と同様に、ボンド磁石に対して高い撥水性を付与することが可能である。なお、これら撥水材料及び／又は樹脂成分は、溶媒に溶かした溶液状態、又はコロイド状態にて金属アルコキシド含有溶液に含有することが可能であるが、なかでも微粉末状のものをコロイド状態で含有するのが簡便である。その場合、微粉末粒径は、サブミクロン以下、例えば0.01～0.8μm程度とするのが、金属アルコキシド含有溶液への微粉末の分散性、及び処理後の被膜内での撥水材料及び／又は樹脂成分の分散性を向上させる上で都合がよい。

【0025】次に、ボンド磁石粒子に形成するコーティング被膜の膜厚は、20μm以下、望ましくは10μm以下とするのがよい。コーティング被膜の膜厚が20μmを超えると、磁性相の相対含有量が減少して磁気特性、例えば液吸磁石の場合は残留磁束密度（ B_r ）や最大エネルギー積（ $(BH)_{max}$ ）の低下を招く場合がある。なお、上記膜厚は、さらに好ましくは5μm以下、目的によっては1μm未満のサブミクロンサイズの膜厚とすることもあり得る。このような薄膜を形成するためには、前記のゾルゲル法を採用すれば、均一かつ薄い膜厚の被膜を簡便に形成することが可能である。

【0026】一方、二次コーティング被膜の膜厚は、50μm以下、好ましくは20μm以下とするのがよい。膜厚が50μmを超えると、磁性相の相対含有量が減少して磁気特性、例えば液吸磁石の場合は残留磁束密度（ B_r ）や最大エネルギー積（ $(BH)_{max}$ ）の低下を招いたり、あるいは磁気ギャップの大きさが制限されているなど、寸法上の制約が存在する場合に、これに対応しきれなくなる場合がある。また、コーティング被膜自体の耐衝撃性等が確保できなくなる場合もある。なお、上記膜厚は、より好ましくは10μm以下とするのがよく、目的によっては5μm以下とすることもできる。

【0027】また、処理液を構成する金属アルコキシド含有溶液の粘度は、 10^3 cps以下とするのがよい。 10^3 cpsを超えると、均一なコーティング膜を形成することが困難になる場合がある他、膜厚が厚くなりすぎることもあり、例えば50μm以下の膜厚のコーティング膜を形成するのが困難になる場合がある。従って、溶媒を適宜選択する必要がある、例えばエタノール、プロパノール、ブタノール等を用いるのがよい。この場合、溶媒としてはボンド磁石の磁性相の構成成分をなるべく錯体化させないものを用いるのがよい。また、金属アルコキシドの溶媒に対する配合量を0.01～1.0mol/l程度にするのがよく、浸漬する場合のゾル液の温度を室温～30℃程度の範囲で適宜設定するのがよい。

【0028】上記ゾルゲル法における加水分解触媒は、酸又はアルカリ系のいずれの触媒を用いることも可能であるが、特にアルカリ系触媒を用いるのが好ましい。また、酸系触媒を用いる場合は、特に塩素成分を可及的に含まないものが好ましく、アルカリ系触媒としてはアンモニア水溶液等を用いることができる。酸系触媒として塩素成分を含むものを用いた場合、例えばボンド磁石に含有される磁性相がFeを主体とする場合は、コーティング被膜中に含まれる該塩素成分が、その酸化反応を急激に促進する。従って、この場合は、ボンド磁石に形成されるコーティング膜中には、塩素成分がなるべく存在しない、例えば少なくとも0.1wt%以下、好ましくは限りなくゼロに近い含有量にするのがよい。なお、金

属アルコキシドの例えば50%以上が加水分解されているのが、上記のような耐腐食性等の性質を向上させる上で好ましい。

【0029】また、安定剤としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルコールアミン等を用いることができる。一方、処理剤を塗布した後の乾燥工程における加熱温度は低温、具体的には40~400℃、好ましくは40~300℃、最も好ましくは100~250℃程度にするのがよい。この場合、コーティング膜中にはアルコキシドに由来する有機成分が残存し易くなり、撥水性を磁性素材に対して一層効果的に付与することが可能となる。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、Nd-Fe-B系ボンド磁石の場合を例に取り、添付の図面に示す実施例により説明する。

（実施例1）まず、ボンド磁石用の磁石粉末は、以下のような急冷薄帯を粉砕することによって得られる。この急冷薄帯は、所定量の合金成分を含む溶湯を急冷して得られるもので、その平均結晶粒径が1μm以下であり、一般組成式を $R_x Fe_{100-x-y} B_y$ で表すことができる。ここで、RはNdを主成分（少なくとも全希土類中に原子含有率が50%以上）とし、その一部がDyないしPrの少なくとも一方によって置換可能な希土類成分であり、 $9 \leq x \leq 15$ 、 $4 \leq y \leq 10$ である。なお、目的に応じて、 $R_x Fe_{100-x-y-v} B_y M_v$ 形で、Feのさらに一部を別の金属元素（例えば、Coなど：複数種類でもよい）Mにて置換することも可能である。その置換量vは磁気特性の大幅な低下をきたさない範囲にて、例えば0.1~50程度の範囲にて適宜設定される。

【0031】上記急冷薄帯は、溶湯からの急冷により、飽和磁束密度及び結晶磁気異方性がいずれも大きい $R_2 Fe_{14} B$ 型正方晶金属間化合物相（以下2-14-1相という）が平均粒径1μm以下の微細結晶粒となった組織を生じ、急冷直後の状態で高い保磁力と残留磁束密度を示すので、これを所定の粒子径の粉末に粉砕すればそのまま高性能のボンド磁石用粉末として使用できる。なお、上記平均粒径が1μmを超えると、薄帯の保磁力ないし減磁曲線の角形性が損なわれて十分な磁石性能が得られなくなるので、その平均粒径は上記範囲のものとされ、望ましくは0.5μm以下、さらに望ましくは0.1μm以下とされる。

【0032】また、前記したFeの置換元素Mとしては、 $v < 30$ の範囲にてCoにより置換することができる。上記組成範囲内でCoを含有させることにより、2-14-1相のキュリー温度が上昇するとともに残留磁束密度の温度係数が改善され、自動車用モータのような高温の使用環境においても、安定かつ優れた磁気特性が確保されるボンド磁石用急冷薄帯を得ることができる。

また、Coの添加により急冷薄帯の化学的安定性が向上し、高温多湿の環境下でも、その薄帯を用いたボンド磁石が腐食されたり磁気特性が低下したりすることが抑制される。しかしながら、その含有量が30原子%を超えると2-14-1相の飽和磁束密度が低下し、最大エネルギー積の低下につながるため好ましくない。なお、Coの含有量は、望ましくは2.5~20原子%、さらに望ましくは5~10原子%の範囲内で設定するのがよい。

【0033】次に、上記以外の成分であるが、希土類成分Rは急冷薄帯の優れた磁気特性を担う2-14-1相の主要構成成分であって、Ndを主体とし、合計の含有量が9~15原子%の範囲に設定される（すなわち $9 \leq x \leq 15$ ）。希土類成分Rの含有量が9原子%未満になると、軟磁性相であるα-Fe相の比率が増大し、保磁力の低下を招く。一方、15原子%を超えると希土類成分を主体とする非磁性相の比率が増大し、飽和磁束密度の低下を招く。これらはいずれも最大エネルギー積の低下につながるため、希土類成分Rの含有量は上記範囲のものとされ、望ましくは10~13原子%、さらに望ましくは11~12原子%の範囲内で設定するのがよい。

【0034】また、Ndを主体とする希土類成分Rの一部をDy又はPrで置換することができる。Dyを添加することにより、2-14-1相の異方性磁界が高められ、急冷薄帯の保磁力を大幅に向上させることができる。これにより、例えばコンピュータのハードディスクドライブや自動車用のモータなど、温度が上昇しやすい環境で磁石が使用される場合、高温での保磁力の低下分が補われるので、厳しい温度環境での使用に耐える磁石を得ることができる。その添加量は、例えば0.1~5原子%の範囲内で適宜選択できる。ただし、添加量が5原子%を超えると2-14-1相の飽和磁束密度が低下し、最大エネルギー積の低下を招くほか、Dyは高価であるため磁石の原料コスト上昇を招くので好ましくない。なお、TbはDyよりもさらに高価であるが、Dyとほぼ同等あるいはそれ以上の保磁力向上効果を有しているため、目的によっては使用可能である。

【0035】一方、Prは2-14-1相中のNdを置換した場合に、その飽和磁束密度及び異方性磁界の値をそれほど変化させないため、急冷薄帯のNd成分の相当量、場合によってはその全量をPrで置換することも可能であるが、Prの分離希土はNdのそれよりも高価であり、その分離希土の形での配合は原料コストの上昇を招くため好ましくない。しかしながら、Prは希土類原料の分離精製工程においてNdとともに分離抽出され、NdとPrの非分離希土であるジジムはNd及びPrの分離希土よりも安価であるため、これらをジジム（例えばジジムメタル）の形で配合すれば原料コストを低減することができるので好都合である。この場合、最終的に得られる急冷薄帯中のPrの含有量は、使用されるジジ

ム中のPr含有比率により定まることとなる。

【0036】なお、上記した以外の希土類元素は、いずれもエネルギー積の上昇に寄与しないか逆にこれを低下させるものであり、できるだけ含有されないことが望ましいが、上記Nd、Dy、Pr等の希土類成分とともに、例えばその総量が1原子%以下の範囲内で不可避免的に混入するものは含有されていても差しつかえない。

【0037】次に、Bは、希土類成分Rと同様に2-14-1相の必須構成成分であり、その含有量は4~10原子%の範囲内(すなわち $4 \leq y \leq 10$)で設定される。Bの含有量が4原子%未満となると、軟磁性のNd₂Fe₁₇型相が生成して保磁力の低下を招き、含有量が10原子%を超えると非磁性のNdFe₄B₄型相が生成して飽和磁束密度が低下する。いずれの場合も、最大エネルギー積を低下させることにつながるので、B含有量は上記範囲のものとされる。Bの含有量は、望ましくは4~8原子%、さらに望ましくは5~7原子%の範囲内で設定するのがよい。

【0038】Feは、2-14-1相の必須構成成分として、その大きな飽和磁化の主要部を担うものである。

【0039】このような急冷薄帯は、その平均粒子径が500μm以下となるように粉碎してボンド磁石用粉末とすることができる。そして、その粉末に後述の通りコーティング被膜を形成し、さらにエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂等の樹脂により結合することにより、ボンド磁石とすることができる。ここで、上記ボンド磁石粉末の平均粒子径が500μm以上であると、ボンド磁石内における磁石粉末及び樹脂の分布が不均一となり、ボンド磁石の表面磁束分布のばらつきを生ずる原因となるので、平均粒子径は上記以下のものとされる。一方、平均粒子径が細くなりすぎると、例えば圧縮成形によりボンド磁石を製造する場合、磁石粉末の流れ性が低下し、その金型へのスムーズな充填が困難になり生産性の低下を引き起こすので、所定の平均粒径以上に設定される。なお、磁石粉末の平均粒子径は、望ましくは50~400μm、さらに望ましくは100~300μmの範囲内で設定するのがよい。

【0040】以下、ボンド磁石用急冷薄帯、それを用いたボンド磁石粉末及びボンド磁石の製造方法について説明する。まず、所定量の合金成分を配合し、次に不活性ガス雰囲気あるいは真空雰囲気等、所定の雰囲気中でその合金成分を溶解する。配合される合金成分は、それぞれの成分を単独で配合しても、Nd-Fe合金やフェロポロン等の母合金の形で配合してもいずれでもよい。また、溶解は、例えば高周波誘導溶解、アーク溶解等公知の溶解方法を用いることができる。

【0041】次に、図1(a)に示すように、その溶湯を急冷凝固させることにより、薄帯状ないしフレーク状の急冷薄帯が製造される。急冷の雰囲気は例えばアルゴン等の不活性ガス雰囲気を用いられ、急冷の方法として

は、単ロール法(図1(a)に示す方法である)を始め、双ロール法、スプラットクエンチ法、遠心急冷法、ガスアトマイズ法等、各種方法が適用できる。これらのうち、特に単ロール法は、溶湯の冷却効率が高く、またロール周速による冷却速度の調整が容易で、均質で高性能の急冷薄帯を大量生産するのに好適である。この場合、ロール周速を5~35m/秒、望ましくは10~30m/秒とすることが、微細で均一な結晶粒を有し、磁気特性に優れた急冷薄帯を得る上で望ましい。

【0042】得られた急冷薄帯は、スタンプミル、フェザーミル、ディスクミル等を用いる公知の粉碎方法により、前述の平均粒子径となるように粉碎され、ボンド磁石用粉末とされる。なお、図1(b)に示すように、粗粉碎した後にさらに微粉碎する二段階(あるいはそれ以上の多段階)により粉碎を行ってもよい。なお、粉碎後の粉末は、適宜メッシュ等により整粒して粒度調整することが望ましい。

【0043】ここで、上記急冷凝固により得られる急冷薄帯は、その粉碎前又は粉碎後に400~1000℃の温度範囲において熱処理することができる。急冷直後の薄帯は、例えば急冷ロールとの接触部付近等、冷却速度の特に大きくなる部分に非晶質部を生じる場合がある。この非晶質部は軟磁性であり、保磁力、減磁曲線の角型性、エネルギー積の低下等を引き起こす場合がある。そこで、急冷薄帯に対し上記熱処理を行うことにより、急冷直後に生じていた上記非晶質部を結晶化することができる。熱処理温度が400℃より低い場合は、上記非晶質部の結晶化が充分進まず、上述の効果が充分得られない。一方、熱処理温度が1000℃を超えると、結晶粒が成長して粗大化し、保磁力ないしエネルギー積が却って低下する。従って、熱処理温度は上述の範囲内で設定され、望ましくは500~800℃、さらに望ましくは600~700℃の範囲内で設定される。

【0044】図2(a)に示すように、得られた粉末10は、すでに詳しく説明した金属アルコキシド含有溶液からなる処理剤30中に浸漬される。この処理剤から粉末10を引き上げるか、あるいは、引き上げずにそのまま処理剤の溶媒を蒸発させた後、150~250℃程度に加熱して乾燥させることにより、粉末粒子10を粒子本体15aとして、その表面がコーティング被膜15bに覆われたボンド磁石粉末15が得られる。そして、図2(c)に示すように、樹脂16にて結合することにより、ボンド磁石が得られる。図6は、ゾルゲル法によるコーティング工程の一例を示す流れ図である。まず、有機溶媒としてエタノール(本実施例では50ml)中に、所定量(例えば0.05mol)の金属アルコキシド(本実施例ではテトラエチルオルソシリケート(Si-(OC₂H₅)₄))を所定量を分散混合する。この混合液(金属アルコキシド含有溶液)を攪拌後、適宜安定

10

20

30

40

50

剤（例えば、トリエタノールアミン）を添加し、さらに加水分解触媒（本実施例では1% NH_4OH aq 4 ml）を徐々に加え、室温にて所定時間（例えば1時間）撹拌することによりゾル状の処理剤30が得られる。

【0045】上記のようにして形成されるコーティング被膜15bは、例えば図7(a)に模式的に示すような構造を有しているものと推測される（本図において分子式は模式的に示したものであって、該分子式が示す特定の構造を限定的に有していることを意味するものではない）。すなわち、金属アルコキシドの金属系成分に由来する金属酸化物的な無機原子団3（本実施例の場合、 SiO_2 、 TiO_2 あるいは ZrO_2 ）や、アルコキシド成分に由来する有機原子団2（炭素含有成分： C_nH_m 等）が混在したハイブリッドな構造を有しているものと考えられる。また、完全に加水分解されずに金属アルコキシドの状態に残存しているものも含まれていることもありうる。このような被膜をX線光電子分光法（XPS）で分析すれば、金属系成分は、主に正の価数を示す側にケミカルシフトが観察されるカチオン成分として検出され、酸素は逆に負の価数を示す側にケミカルシフトが観察されるアニオン成分として検出される。また、炭素成分は、有機分子的な残留形態に対応して、 CH_3 — あるいは $-\text{CH}_2-$ などの有機結合状態を形成したものであることが、XPS分析により確認できる。さらに、被膜に対してX線ディフラクトメータ法にて分析すれば、ハローパターンが観察され、かつ特定の結晶構造を反映した回折ピークが観察されない、非晶質状の状態になっていることが確認できる。

【0046】上記のようなコーティング被膜15を形成することにより、無機原子団3は粉末粒子10に対して耐腐食性や防錆性（あるいは耐衝撃性や耐摩耗性）を付与する役割を果たす。また、有機原子団2はボンド磁石中の樹脂成分との親和性が高く、例えば磁石粉末を均一分散させたり気泡等の欠陥を低減する効果も生じさせる。なお、有機成分2をコーティング被膜中に残存させるためには、ゾルゲル法によりコーティングする際の加熱乾燥処理温度を、例えば上記のように150~250℃程度の低温にて行うことが望ましい。該温度範囲は、Nd-Fe-B系磁石の磁気特性の低下を生じにくい、という点でも好都合である。

【0047】図3(a)に示すように、以上の方法により得られるボンド磁石用粉末15を樹脂成分11と混合し、加圧成形又は射出成形することによりボンド磁石が製造される。加圧成形による場合は、上記磁石粉末に、エポキシ樹脂等の粉末状の熱硬化性樹脂を所定量、例えば1~5重量%程度混合し、例えば図3(b)に示すように、ダイ14及びパンチ12、13を有した金型（符号15は、成形体に中空部を形成するためのコアである）によるプレス成形等により、例えば5~10 t/cm² 程度の加圧力で圧縮成形する。成形後、得られた成

形体を所定温度、例えば80~180℃程度に加熱することにより樹脂を硬化させ、ボンド磁石21を得る。なお、樹脂硬化のための加熱は、上記加圧成形中に行ってもよい。この方法によれば、得られるボンド磁石中の磁石粉末の密度を高くでき、小型モータ用の高性能リング磁石等を製造するのに適している。

【0048】一方、射出成形による場合は、まず、ナイロン樹脂等の熱可塑性樹脂を磁石粉末に対し、圧縮成形の場合よりやや多い量、例えば10~30重量%程度添加し、これを混練して成形用のコンパウンドを作製する。そして、図3(c)に示すように、このコンパウンドを加熱軟化させ、所定の成形機を用いて金型15のキャビティ25aにこれを射出成形することにより、所望の形状のボンド磁石21を得るものである。この方法により得られるボンド磁石は、磁石粉末密度がやや低いため、性能は圧縮成形によるものに及ばないが、多様で複雑な形状の磁石を容易に製造できる利点があり、モータスピンドル等の付属部品を上記コンパウンドとともに一体成形（インサート成形）することもできる。なお、図3(c)は、上記のような方法により得られたリング状ボンド磁石を示す。このリング状磁石は、例えばラジアル着磁されてモータロータあるいはステータとして利用されるものである。

【0049】上記ボンド磁石を、恒温恒湿槽中に挿入し、80℃×95%RHの条件にて500時間放置したところ、目視による錆び等の発生は見られず、磁気特性の低下も見られなかった。一方、比較用として、加水分解触媒を1% NH_4OH aq に代え、0.1%塩酸4 mlを使用して同様に処理剤を調製し、これをコートしたボンド磁石粉末を用いてボンド磁石を作製し、同様の試験を行ったところ、錆びの発生が認められた。

【0050】なお、上記のような等方性磁石粉末を熱間据え込み加工した後これを粉砕する等の方法により、異方性磁石粉末を得ることもできる。この場合、この異方性磁石粉末にコーティング被膜を形成後、磁界中にて配向成形するようにすれば、異方性磁石を得ることができる。

【0051】次に、図4に示すように、上記のようにして得られたボンド磁石21は、前記と同様の処理剤30をコートすることにより、二次コーティング被膜をその表面に形成することができる。処理剤30のボンド磁石21への塗布方法としては、例えば、図4(a)に示すように、ボンド磁石21を処理剤30中に浸漬して引き上げる方法のほか、スプレー噴霧する方法など、各種採用することができる。さらに、多数のボンド磁石21に一度に均一に塗布を行いたい場合には、図4(b)に示すように、壁部が液通に構成されたバレル31中にボンド磁石21を入れ、これをモータ32等により処理液30中にて回転させる方法が便利である。

【0052】上記のようにして処理剤30を塗布したボ

ンド磁石は、例えば室温にて残留溶媒分をある程度蒸発させた後、図5(a)に示すように、乾燥機F1中で昇温乾燥したり、熱風HWの吹き付けにより乾燥することにより、図5(c)に示すように、コーティング前のボンド磁石を本体25aとして、その全面に二次コーティング被膜25bが形成されたボンド磁石25が得られる。該二次コーティング被膜25bの構造も、図2の粉末粒子10に形成されたコーティング被膜15と同様に、図7(a)に示すようなものになっていると考えられる。

【0053】二次コーティング被膜25bを形成することにより、ボンド磁石25は耐腐食性や防錆性においてさらに優れたものとなる。また、被膜25bは、ボンド磁石中の樹脂成分との親和性が高く、被膜の密着力も高い。さらに、二次コーティング被膜25bは、ボンド磁石25に耐衝撃性や耐摩耗性をも付与することができ、被膜中の有機原子団の構成によっては撥水性、ひいては防塵性や防汚性を付与することもできる。

【0054】また、二次コーティング被膜25b中には、樹脂成分を分散・複合化させることも可能である。この場合の処理剤30は、例えば以下のように調製できる。すなわち、有機溶媒としてエタノール（本実施例では20ml）中に、所定量（例えば0.05mol）の金属アルコキシド（本実施例ではテトラエチルオルソシリケート（ $\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ））を所定量を分散混合する。この混合液（金属アルコキシド含有溶液）を攪拌後、適宜安定剤（例えば、トリエタノールアミン）を添加し、さらに加水分解触媒（本実施例では1% NH_4OH aq 4ml）を徐々に加える。続いての所定量の溶媒（本実施例ではエチルベンゼン30ml）に、所定量の液状（未硬化）樹脂（本実施例では、粘度1000cpsのシリコーン樹脂1.0g）を配合した液を、上記金属アルコキシド含有溶液に混合した後、室温にて所定時間（例えば1時間）攪拌することによりゾル状の処理剤30が得られる。

【0055】これにより、図7(b)に示すように、樹脂成分5が均一に分散・混入されたコーティング被膜が得られる。このような樹脂の添加によって、例えばコーティング被膜の表面エネルギーを低下させることができ、高い撥水性を付与することが可能である。従って、ボンド磁石に対して防塵性、防汚性を付与することができ、また、腐食反応の核となり得る結露による水分や汚れの付着を極力低下させることが可能となり、結果として、ボンド磁石の耐腐食性、防錆性がさらに向上する。

【0056】（実施例2）以下のような各種ボンド磁石の試験品を作製した。

・試験品A：テトラエトキシシラン（ $\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）0.05モルを50mlのエタノールに加えて攪拌溶解させた後、0.1%水酸化アンモニウム水溶液を4ml添加して加水分解縮重合反応を行い、溶液

Xを得た。他方、ビニルトリエトキシシラン（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ）0.01モルを50mlのエタノールに加えて攪拌溶解させた後、0.1%水酸化アンモニウム水溶液を4ml添加して加水分解縮重合反応を行った溶液Yを別途作製し、これを前記の溶液Xに添加して攪拌することにより、コーティング用の処理剤①を得た。この処理剤①に、Nd-Fe-B系ボンド磁石用の粉末（General Mortors製の等方性急冷ボンド磁石粉末）を浸漬・引き上げ後、150℃にて15分乾燥することによりコーティング被膜付きのボンド磁石粉末とした。次いで、そのボンド磁石粉末を用い、エポキシ樹脂により結合した加圧成形型のリング状ボンド磁石を作製した。そして、そのボンド磁石を上記と同様の処理剤①に所定時間浸漬し、処理剤を浸透させた後引き上げて、これを150℃にて15分乾燥し、コーティング被膜付きのボンド磁石を得た。

・試験品B：キシレン50ml中にポリスチレン樹脂10gを加え、室温にて約1時間攪拌溶解した溶液に、ベンジルトリエトキシシラン（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ）を4g添加・攪拌して、スチレン樹脂を複合化させたコーティング用の処理剤②を得た。この処理剤②を処理剤①に代えて用いた以外は試験品Aと同様の工程にてコーティング被膜付きのボンド磁石を得た。

・試験品C：n-ブタノール50mlにテトラエトキシシラン10.4gと、ベンジルトリエトキシシラン2.5gと、メチルトリエトキシシラン（ $\text{CH}_3\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ）2.5gとを添加して攪拌混合し、この溶液にポリビニルアルコール（PVA）を予め溶解させたアンモニア0.05%水溶液を6ml添加して攪拌して、コーティング用の処理剤③を得た。この処理剤③を処理剤①に代えて用いた以外は試験品Aと同様の工程にてコーティング被膜付きのボンド磁石を得た。なお、比較用の試験品として、粉末及び完成品のいずれにおいてもコーティングを施さないボンド磁石も用意した。

【0057】上記の試験品を水道水に浸漬して、25℃の恒温室内にて24時間放置したところ、比較用試験品には全面に赤錆が発生していたが、試験品A～Cはいずれも異常は見られなかった。また、各試験品を、80℃×95%RHの恒温恒湿槽内に放置したところ、比較用試験品は24時間後に赤錆の発生が見られたが、試験品A～Cはいずれも、500時間まで経過しても異常は見られなかった。

【0058】以上、本発明の実施例をNd-Fe-B系ボンド磁石を例にとって説明したが、本発明の適用対象となる磁性材料はこれに限られるものではなく、例えばSm-Fe-N系ボンド磁石（例えば、特開平9-190909号公報等の開示された $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造の磁石粉末を利用するもの）等にも同様に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ボンド磁石の製造方法の一例を示す工程説明

図。

【図2】図1に続く工程説明図及びボンド磁石の断面構造の一例を示す模式図。

【図3】図2に続く工程説明図。

【図4】得られたボンド磁石に処理剤を塗布する工程を変形例とともに示す模式図。

【図5】コーティング被膜を形成するための乾燥工程及びその変形例と、コーティング被膜付きボンド磁石の断面構造を示す模式図。

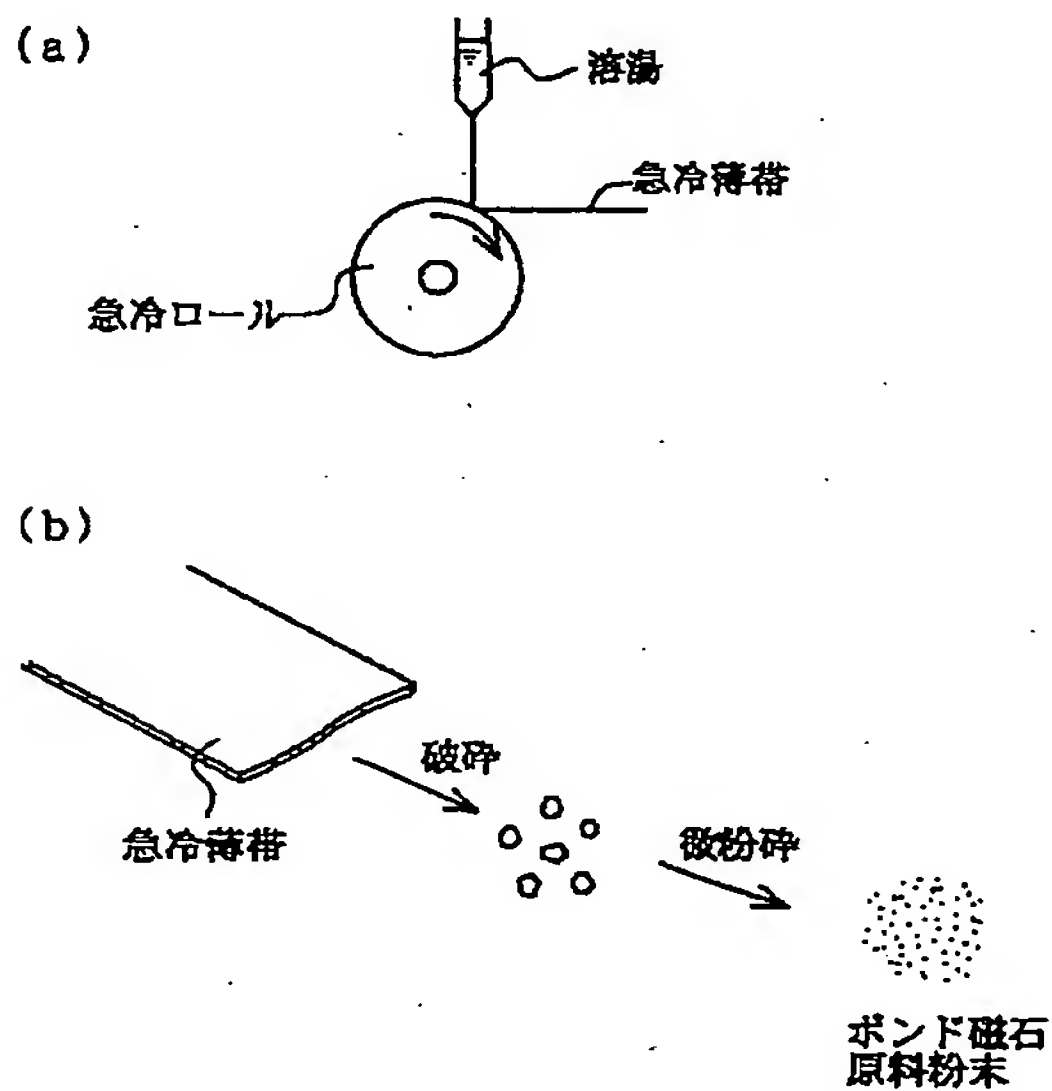
【図6】本発明の処理剤を永久磁石部材にコーティングする方法を模式的に示した図。

【図7】コーティング被膜の分子レベルの構造を、その変形例とともに模式的に示した図。

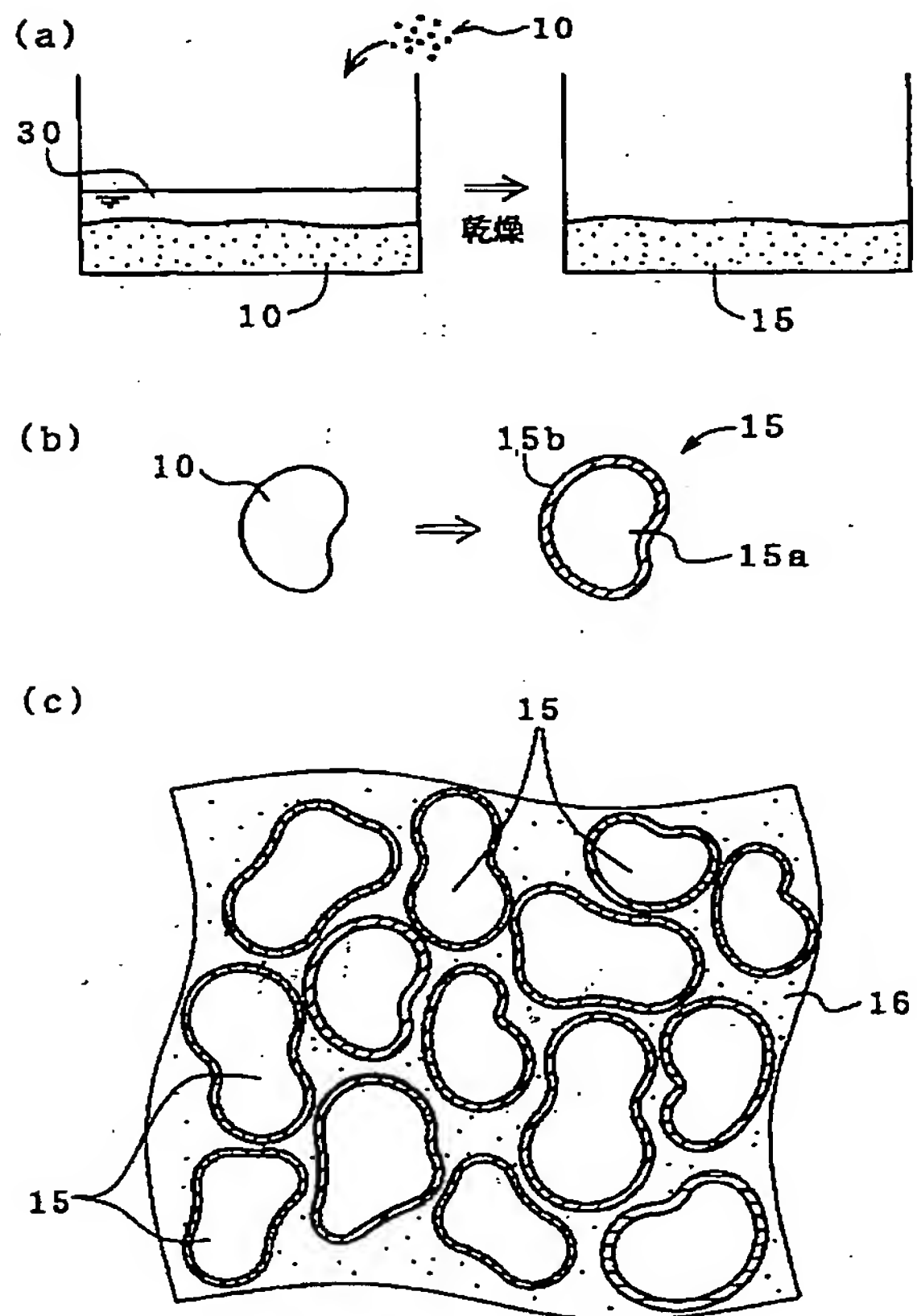
【符号の説明】

- 15 ボンド磁石粉末粒子
- 15b コーティング被膜
- 21, 25 ボンド磁石
- 25b 二次コーティング被膜

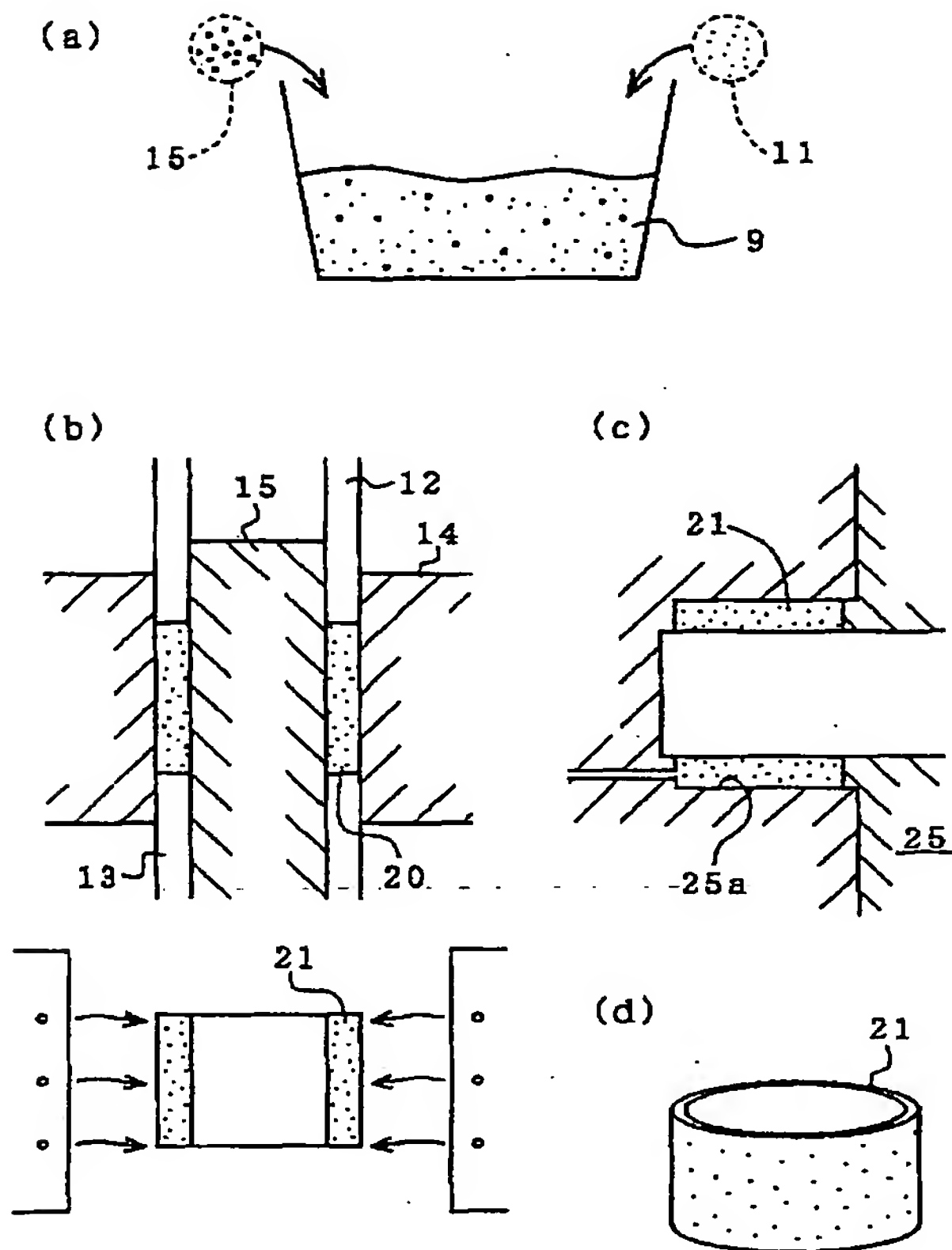
【図1】



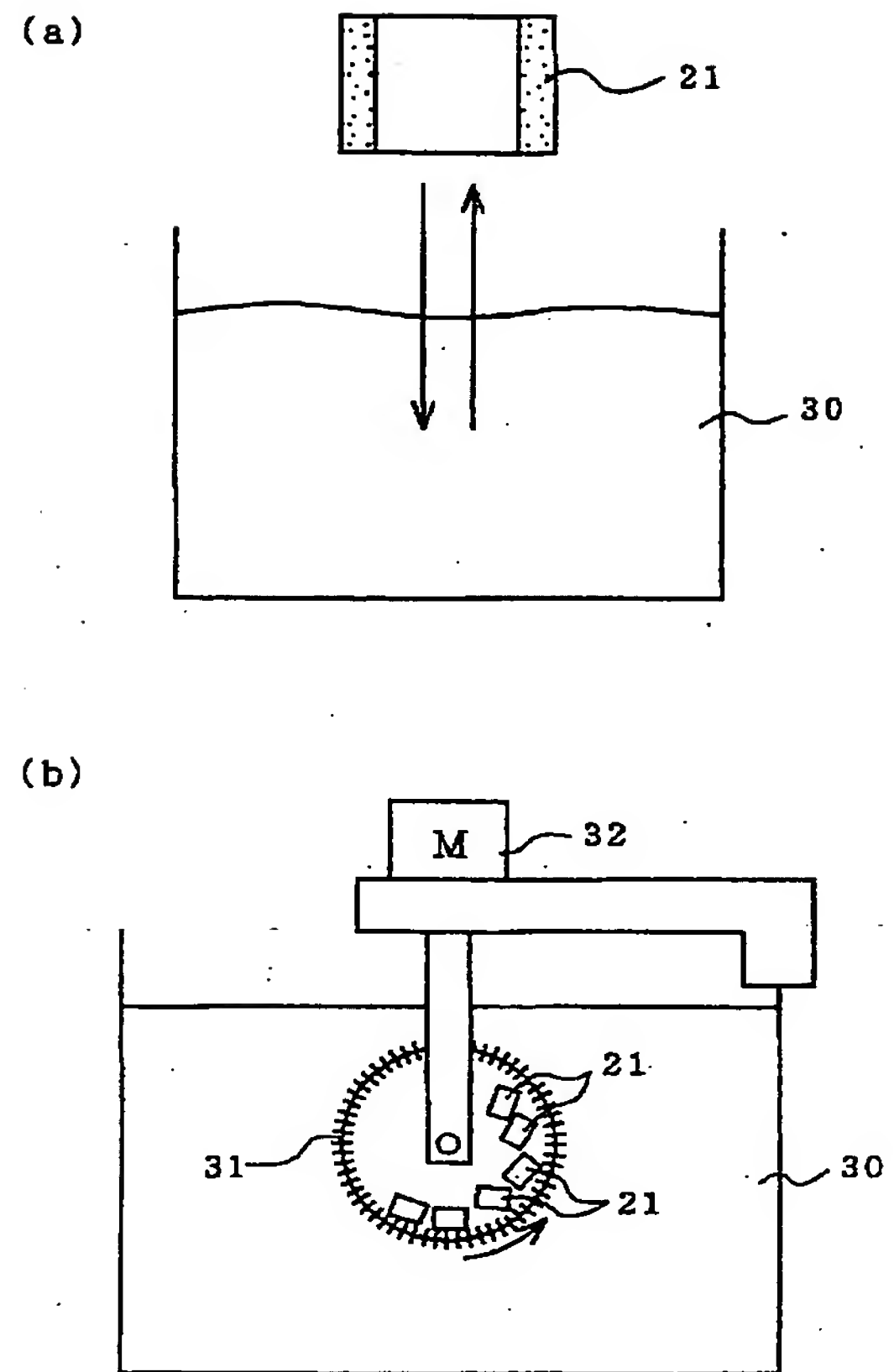
【図2】



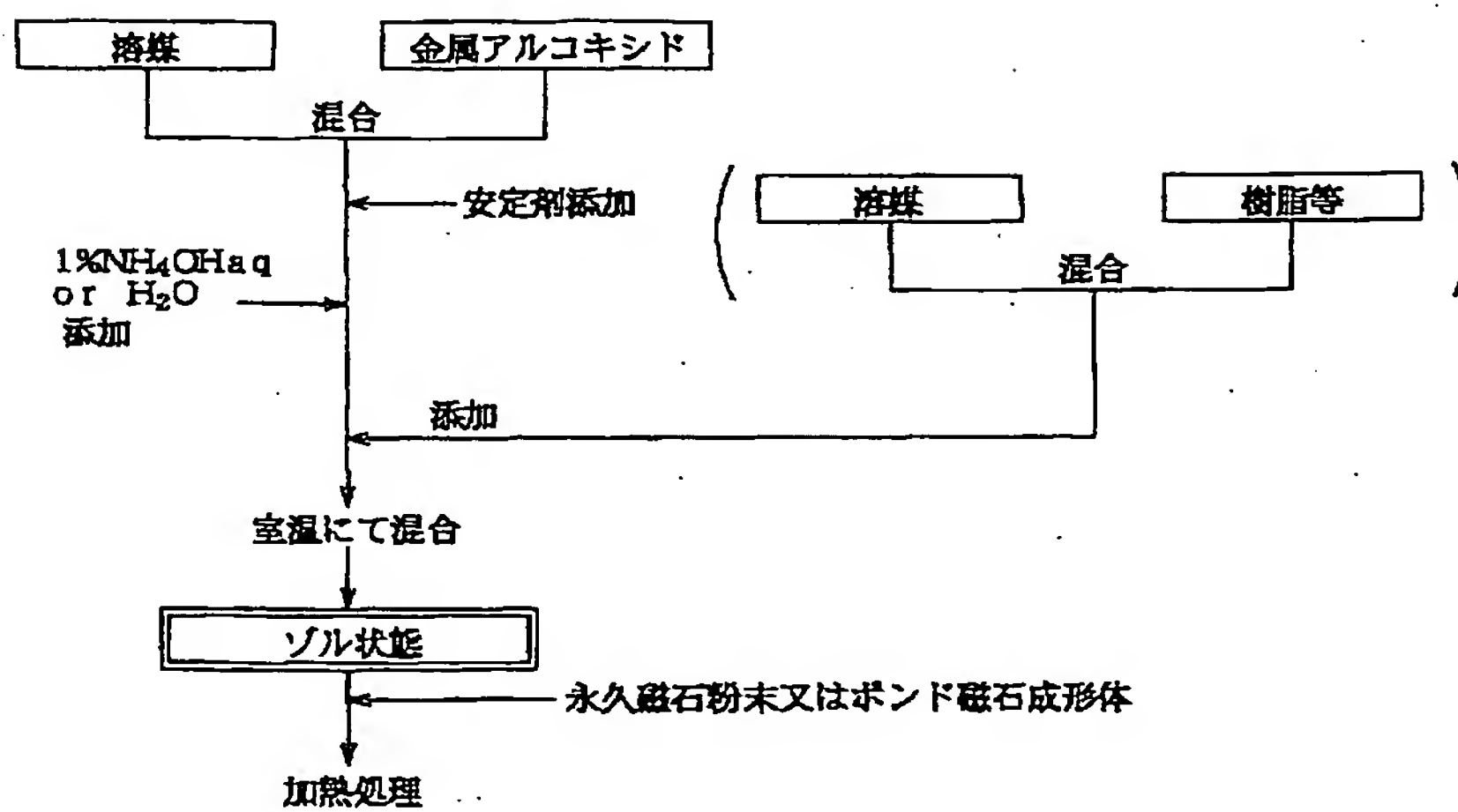
【図3】



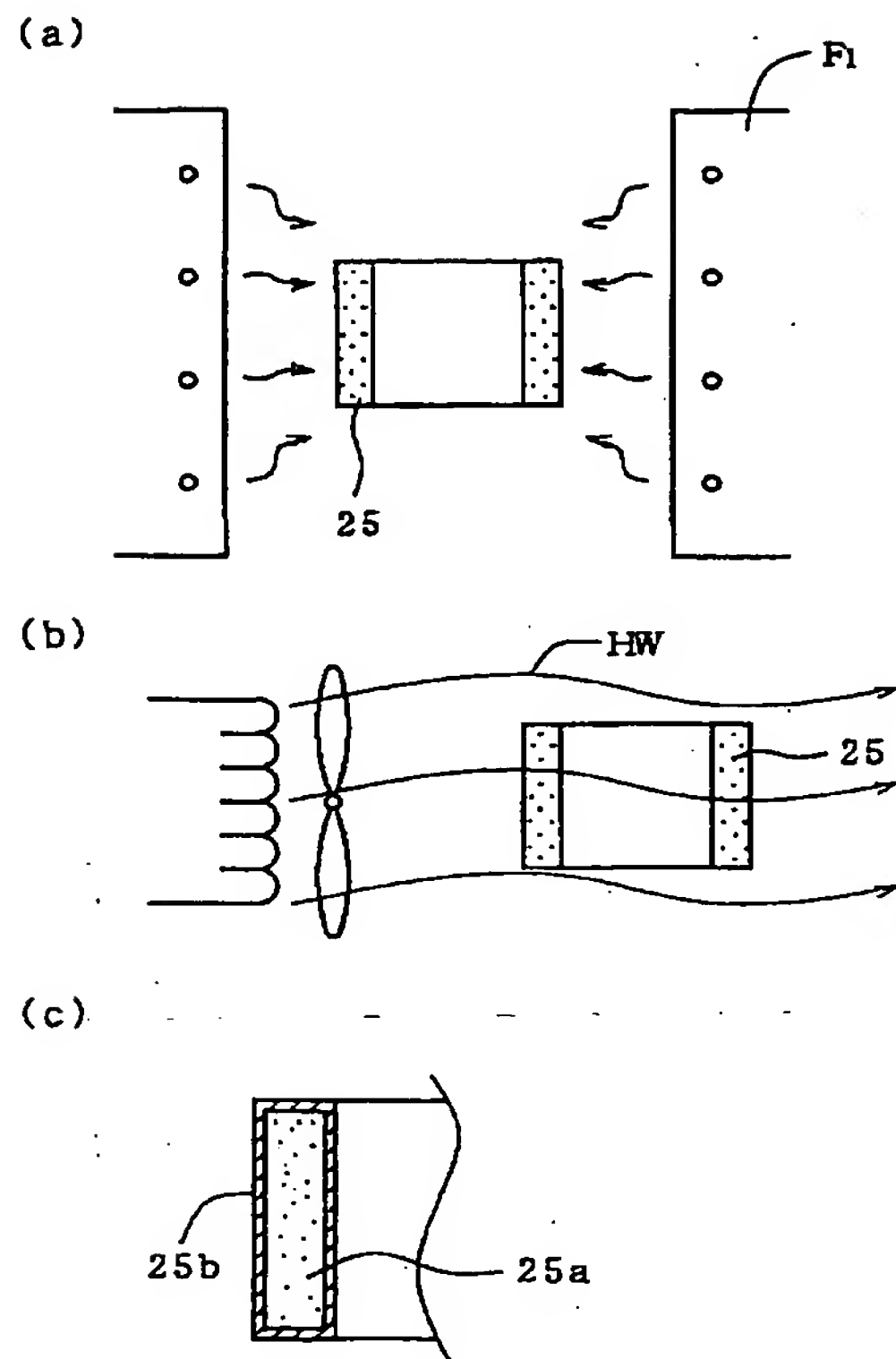
【図4】



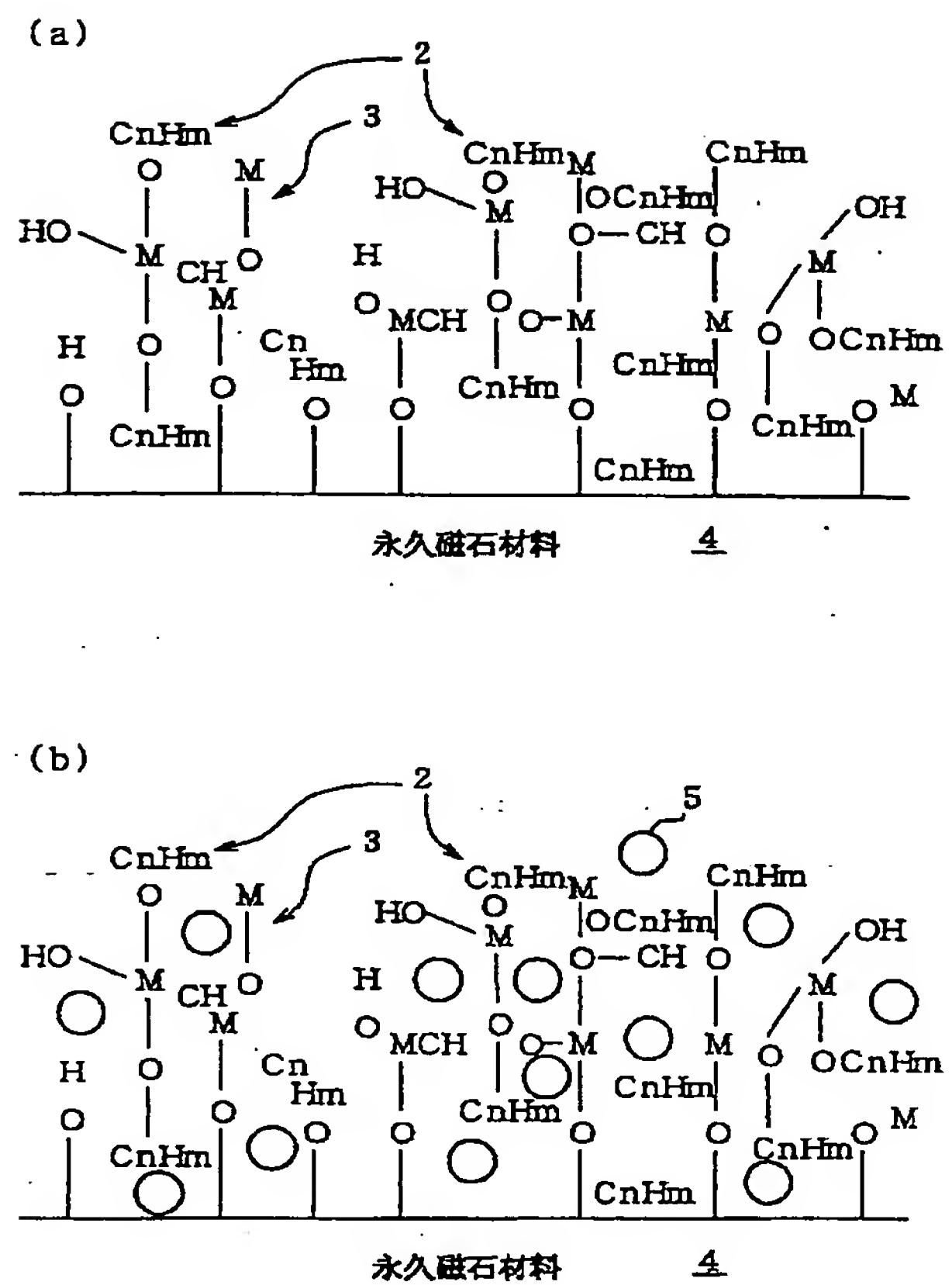
【図6】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01F 41/02

識別記号

F I

H01F 1/06

テラコード (参考)

A

(72) 発明者 伊藤 寿国

愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号 石
塚硝子株式会社内

Fターム (参考) 4K018 AA27 BA18 BC29 BD01 FA25

GA02 KA46 KA58

5E040 AA04 AA19 BB04 BB05 BB06

BC05 BC08 CA01 HB11 HB14

5E062 CC10 CD05 CE02 CE04 CF01

CG07